

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | | |
|--|-----------------------|--|------------------------------------|
| (51) 国際特許分類7 C08F 6/08, 4/14, B01D 15/00, 15/08 | | A1 | (11) 国際公開番号 WO00/26261 |
| | | | (43) 国際公開日 2000年5月11日(11.05.00) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP99/06020 | | (74) 代理人 藤村耕治(FUJIMURA, Koji)[JP/JP] 〒292-0815 千葉県木更津市大久保1-17-5 Chiba, (JP) | |
| (22) 国際出願日 1999年10月29日(29.10.99) | | (74) 代理人 弁理士 前島 肇(MAEJIMA, Hajime) 〒110-0005 東京都台東区上野7丁目10番8号 図師ビル Tokyo, (JP) | |
| (30) 優先権データ | | (81) 指定国 CN, ID, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) | |
| 特願平10/324527 | 1998年10月29日(29.10.98) | JP | 添付公開書類 国際調査報告書 |
| 特願平10/324528 | 1998年10月29日(29.10.98) | JP | |
| 特願平10/324529 | 1998年10月29日(29.10.98) | JP | |
| 特願平11/62607 | 1999年3月10日(10.03.99) | JP | |
| 特願平11/62899 | 1999年3月10日(10.03.99) | JP | |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本石油化学株式会社 (NIPPON PETROCHEMICALS COMPANY, LIMITED) [JP/JP] 〒100-8530 東京都千代田区内幸町一丁目3番1号 Tokyo, (JP) | | | |
| (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 高嶋 務(TAKASHIMA, Tsutomu)[JP/JP] 〒211-0051 神奈川県川崎市中原区宮内3-23-1 Kanagawa, (JP) 徳本祐一(TOKUMOTO, Yuichi)[JP/JP] 〒253-0082 神奈川県茅ヶ崎市香川1733-3 Kanagawa, (JP) | | | |
| (54)Title: METHOD OF REMOVING AND RECOVERING BORON TRIFLUORIDE WITH METAL FLUORIDE AND PROCESS FOR POLYOLEFIN PRODUCTION USING THE SAME | | | |
| (54)発明の名称 フッ化金属による三フッ化ホウ素の除去回収方法およびそれを用いるポリオレフィンの製造方法 | | | |
| (57) Abstract A method which comprises contacting a fluid containing boron trifluoride or a complex thereof with a metal fluoride to selectively adsorb and remove the boron trifluoride contained in the complex and heating the resultant metal tetrafluoroborate at a temperature in the range of 100 to 600 °C to separate it into boron trifluoride and the metal fluoride. Thus, boron trifluoride can be economically recovered in a reusable state without causing environmental pollution. By applying the method to a process for producing polybutylene, an olefin oligomer, etc. where a boron trifluoride complex catalyst is used, the catalyst retaining its activity can be recovered and effectively utilized. | | | |

(57)要約

三フッ化ホウ素またはその錯体を含む流体をフッ化金属に接触させ、錯体中の三フッ化ホウ素を選択的に吸着させて除去し、生成したテトラフルオロホウ酸金属塩を100～600℃の温度範囲で加熱して三フッ化ホウ素とフッ化金属とに分離する方法により、三フッ化ホウ素を経済的でかつ環境汚染を生じない手段により、しかも再利用可能な状態で回収することができる。

三フッ化ホウ素錯体触媒を用いるポリブチレンおよびオレフィンオリゴマーなどの製造に上記の方法を応用することにより、活性を維持した触媒を回収して有効に再利用することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|-----|---------|----|----------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦 | DM | ドミニカ | KZ | カザフスタン | RU | ロシア |
| AL | アルバニア | EES | エストニア | LC | セントルシア | SE | スウェーデン |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LI | リヒテンシュタイン | SG | シンガポール |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LR | リベリア | SI | スロヴェニア |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LS | レソト | SK | スロヴァキア |
| AZ | アゼルバイジャン | GA | ガボン | LT | リトアニア | SL | シエラ・レオネ |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国 | LV | ルクセンブルグ | SZ | スワジランド |
| BB | バルバドス | GD | グレナダ | MA | モロッコ | TD | チャド |
| BE | ベルギー | GE | グルジア | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BF | ブルキナ・ファソ | GH | ガーナ | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BG | ブルガリア | GM | ガンビア | MG | マダガスカル | TZ | タンザニア |
| BJ | ベナン | GN | ギニア | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TM | トルクメニスタン |
| BR | ブラジル | GW | ギニア・ビサウ | ML | マリ | TR | トルコ |
| BY | ベラルーシ | GR | ギリシャ | MN | モンゴル | TT | トリニダード・トバゴ |
| CA | カナダ | HR | クロアチア | MR | モリタニア | UG | ウガンダ |
| CF | 中央アフリカ | HU | ハンガリー | MW | マラウイ | US | 米国 |
| CG | コンゴ | ID | インドネシア | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CH | スイス | IE | アイルランド | NE | ニジェール | VN | ヴェトナム |
| CI | コートジボワール | IL | イスラエル | NO | ノルウェー | YU | ユーゴスラビア |
| CM | カメルーン | IN | インド | NZ | ニュージーランド | ZA | 南アフリカ共和国 |
| CN | 中国 | IS | アイスランド | PL | ポーランド | ZW | ジンバブエ |
| CR | コスタ・リカ | IT | イタリア | PT | ポルトガル | | |
| CU | キューバ | JP | 日本 | RO | ルーマニア | | |
| CY | キプロス | KE | ケニア | | | | |
| CZ | チェコ | KG | キルギスタン | | | | |
| DE | ドイツ | KP | 北朝鮮 | | | | |
| DK | デンマーク | KR | 韓国 | | | | |

明 細 書

フッ化金属による三フッ化ホウ素の除去回収方法
およびそれを用いるポリオレフィンの製造方法

5

技術分野

本発明は、三フッ化ホウ素またはその錯体を含有する流体から、三フッ化ホウ素を選択的に分離除去する方法、および回収する方法に関するものである。

また本発明は、重合触媒として三フッ化ホウ素と錯化剤とからなる三フッ化ホウ素系錯体触媒を用いるポリオレフィンの製造方法に関するものである。すなわち、オレフィンを重合して得られるポリブチレンあるいはオレフィンオリゴマーなどを含有する重合生成物をフッ化金属類に接触させることによって、錯体触媒から三フッ化ホウ素を除去し、かつ錯化剤を回収する方法、および生成するテトラフルオロホウ酸金属塩を加熱して、フッ化金属類と三フッ化ホウ素ガスとに分離し、回収した三フッ化ホウ素と錯化剤とから三フッ化ホウ素系錯体触媒を再調製して再利用する方法に関するものである。

技術背景

三フッ化ホウ素または三フッ化ホウ素と錯化剤（配位子ともいう）からなる三フッ化ホウ素錯体は、アルキル化、異性化、重合、分解、脱水等の種々の化学反応における触媒として工業的に広範囲に使用されている。これらの触媒は、対象とする反応に応じ、三フッ化ホウ素単独で、あるいは三フッ化ホウ素に対して種々の錯化剤を適宜の割合で配位させた形態で使用されている。

三フッ化ホウ素またはその錯体の触媒を使用したこれらの反応の終了後には、三フッ化ホウ素を失活させる必要がある。

このためには通常、アンモニア、苛性ソーダ、石灰等の塩基性物質の水溶液で中和した後、水洗する方法が採用されている。しかしながら、このような方法では触媒の再使用が不可能であり、また中和、水洗工程からは使用したアルカリや三フッ化ホウ素の中和物であるフッ化物を含む廃水が排出されるため、近年は環境

汚染の問題を考慮してその除去対策を講ずることが望まれている。更に、三フッ化ホウ素自体は高価であるため、回収して再使用することが経済的、環境的にも有益であり、これまでに様々な回収手法が提案されている。

次に、三フッ化ホウ素錯体を用いるポリブチレンおよびオレフィンオリゴマーの製造技術について述べる。

まず、ポリブチレンの中で二重結合構造としてビニリデン基を有するポリマーは、マレイン酸等と高率で反応が進行する点で特に有用である。そのため、ポリブチレン中にビニリデン構造をより多く含有させる技術がいくつか提案されている。

例えば、米国特許第4,152,499号公報には、重合触媒としてガス状三フッ化ホウ素、または水もしくはアルコール類と錯体を形成した三フッ化ホウ素系錯体触媒を用いて、 -50°C から $+30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、イソブテンを重合し、重合度10～100のポリイソブテンを得る重合技術が開示されているが、その中において、末端位にビニリデン二重結合を60～90%含有させることができるとしている。

また欧州特許(E P - A)第145,235号公報には、重合触媒として予備形成された三フッ化ホウ素と $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコールとの錯体触媒を用いて重合を行い、ポリイソブテン中の末端位にビニリデン二重結合を70～90%含有させることができたことが開示されている。

このようにポリイソブテンを始めとするポリブチレンの製造には、多く三フッ化ホウ素系錯体触媒が使用されているが、これらの錯体触媒は、それぞれ特定の錯化剤が選択されているとともに、錯化剤としての配位モル数も特定の値に制限されている。

次に、オレフィンオリゴマーについては、炭素数6から18のオレフィンを重合してオレフィンオリゴマーを製造する技術が広く知られている。このオレフィンオリゴマーは、自動車エンジン油、航空機作動油、電気絶縁油等の潤滑油基材として有用であり、特に近年、比較的低粘度のものが自動車エンジン油の基材として極めて有用とされている。具体的には炭素数10の直線状 α -オレフィンすなわち1-デセンのオリゴマー、とりわけ1-デセンの3量体を主成分とするオ

リゴマーが注目されている。

このようなオレフィンオリゴマーの製造方法としては、三フッ化ホウ素などのルイス酸を触媒とするカチオン重合法が広く使用されているが、制御された製造方法や安価かつ環境汚染を誘発しない製造方法についての開発が広く行われている。

例えば、特開平 6-287211 号公報に明記されているように、三フッ化ホウ素を触媒として用いる方法によれば、比較的低粘度のオレフィンオリゴマーを製造することができるが、重合反応速度の制御が困難である点が問題になるため、重合触媒として三フッ化ホウ素を錯体に形成した三フッ化ホウ素系錯体触媒を用いてオレフィンオリゴマーを得る重合技術が開示されている。

このように、近年のオレフィンオリゴマーの製造には、一般に三フッ化ホウ素系錯体触媒が好んで使用されており、これらの錯体触媒には、ポリイソブチレンの製造の場合と同様に、それぞれ特定の錯化剤が選択されるとともに、錯化剤の配位モル数も特定されている。

上記のポリブチレンあるいはオレフィンオリゴマーの重合反応の終了後には、錯体中の三フッ化ホウ素を反応混合物中から分離除去する必要があるが、このためには通常、アンモニア、苛性ソーダ、石灰等の塩基性物質の水溶液で中和した後、水洗する方法が採用されているが、前記のように、これらの方法については環境問題その他の欠点が指摘されている。

次に、各種反応に使用された三フッ化ホウ素の除去回収に関する従来技術について述べる。

例えば、三フッ化ホウ素系錯体触媒を、反応混合物中から加熱分離する方法が提案されており、Madgavkar 等の米国特許 4,263,467 号には、反応生成物を不活性金属またはセラミックス床上で徐々に移動させることによって三フッ化ホウ素を気体として取り出す方法が開示されている。

特開平 6-287211 号公報には、三フッ化ホウ素系錯体触媒を用いる系において、反応混合物を加熱することにより三フッ化ホウ素ガスを発生させ、発生するガスに対して過剰量の錯化剤を接触させて新たな錯体を形成させ、反応槽へ循環して再利用することが開示されている。

更に、特開平 8-333472 号公報には、三フッ化ホウ素および $C_1 \sim C_8$ -
アルコールの反応促進剤で構成される三フッ化ホウ素系錯体触媒を使用して、
 α -オレフィンオリゴマーを製造する際に、生成物流体からの錯体を熱分解する
ことにより三フッ化ホウ素ガスを得て、促進剤を含有する低温 α -オレフィンオリ
5 ゴマー流に接触させ再利用する方法が開示されている。

しかし、これらの方法においては、反応活性の高い三フッ化ホウ素またはその
錯体を反応混合物の共存下で加熱するため、反応混合物の組成に悪影響を及ぼす
可能性がある。特に、前述の α -オレフィン構造を多く含有するオレフィンオリ
ゴマーは、錯体との共存下で加熱することによって、オレフィンの異性化あるい
10 は熱劣化が生じ、結果として製品の品質が低下する。

次に、別の三フッ化ホウ素系錯体触媒の回収手段として、Vogel らの米国特許
4,454,366 号および 4,384,162 号には、オリゴマー化反応において
三フッ化ホウ素を取り出すためにポリビニルアルコールを使用する方法が開示さ
れている。Vogel らの米国特許 4,433,197 号においては、この反応生成物
15 をシリカと接触させて三フッ化ホウ素を除去している。Morgenson らの米国特
許 4,429,177 号、ならびに Madgavkar らの米国特許 4,213,011 号
および 4,308,414 号においても、オリゴマー化反応において三フッ化ホウ
素の吸収剤としてシリカを用いている。Madgavkar らの米国特許 4,394,2
96 号には、オリゴマー化プロセスにおいて三フッ化ホウ素とともに助触媒とし
20 て含水シリカを用い、次いでシリカをろ別して再循環することが開示されている。

これらのポリビニルアルコール類やシリカを使用して三フッ化ホウ素を除去す
る先行技術の方法について、本発明者らが追試を行った結果、両吸収剤について
再利用に関連し以下の重要な知見が得られた。

すなわち、前者のポリビニルアルコール類を使用する場合は、ポリビニルアル
25 コール類自体の熱安定性が乏しいために、三フッ化ホウ素を加熱脱着した後、吸
着剤としての繰り返し使用には耐えられない。

後者のシリカを使用する場合には、シリカ分子内に存在するシロキサン、シラ
ノール基等の官能基が、三フッ化ホウ素を除去する際に三フッ化ホウ素を分解す
るため、再利用可能な状態で三フッ化ホウ素を回収することは困難である。

その他の三フッ化ホウ素を除去する方法として、Tyceer らの米国特許 4,981,578 号には、オレフィンオリゴマー生成物流を固体または水溶液の KF、NaF または NH_4F と接触させることによって三フッ化ホウ素を除去する方法が開示されている。Walker らの米国特許 4,956,513 号には、オリゴマー反
5 応生成物から三フッ化ホウ素を水で抽出することによる除去方法が開示されている。

しかし、これらの方法はいずれも、三フッ化ホウ素系錯体触媒を含有する生成物流から三フッ化ホウ素を除去することのみを目的としており、それらから再使用可能な状態で三フッ化ホウ素を回収しようとするものではない。更に、前者の方法においては、KF、NaF または NH_4F を用いて三フッ化ホウ素を除去して
10 も、除去後に生成するテトラフルオロホウ酸ナトリウム塩 (NaBF_4) およびカリウム塩 (KBF_4) の熱分解温度が、それぞれ 650℃ 以上および 750℃ 以上であり、三フッ化ホウ素を回収する際の熱分解に要するエネルギーコストを考慮すると、工業生産においては実用に耐えない。また、 NH_4F についてはそれ自
15 体が熱に対して非常に弱く、 NH_3 と HF に分解するため現実的でない。

更に、三フッ化ホウ素を回収する方法として、米国特許 2,997,371 号には、活性炭上でアクリロニトリルを重合させ、活性炭に担持されたポリアクリロニトリルによりガス中の三フッ化ホウ素を分離除去する方法が開示されている。
しかしながら、吸着除去能力は十分とはいえず、更に三フッ化ホウ素の脱着温
20 度はポリアクリロニトリルの融点以上であり、脱着後に吸着剤として繰り返し使用することができない。

以上の先行技術における三フッ化ホウ素系錯体触媒を使用した各種製造プロセスの開示から、三フッ化ホウ素を除去する方法が種々提案され、開発のために多大な努力が払われていることが理解される。しかしながら現状においては、経済
25 的に、かつ環境汚染を生じない方法により再利用可能な三フッ化ホウ素を回収する方法は提案されていない。

本発明の目的は、三フッ化ホウ素またはその錯体を含有する流体から、高価かつ有害な三フッ化ホウ素を、経済的かつ環境汚染を生じない手段により、しかも高い効率で除去する方法、および再利用可能な三フッ化ホウ素を回収する方法

を提供することにある。

更に、上記の回収方法を三フッ化ホウ素系錯体触媒を用いるポリブチレンおよびオレフィンオリゴマーなどのポリオレフィンの製造に応用し、三フッ化ホウ素と錯化剤を別々に回収して上記錯体を再調製し、触媒として再利用するポリオレフィンの製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上記の目的に沿って鋭意検討した結果、三フッ化ホウ素またはその錯体を含む流体から三フッ化ホウ素を除去し、更に再利用可能な三フッ化ホウ素を回収する画期的な方法を見出し、更にこの方法をポリオレフィンの製造に応用して、反応混合物中から三フッ化ホウ素を除去回収し、錯体化して再利用するポリオレフィンの製造方法を見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明の第1は、三フッ化ホウ素または三フッ化ホウ素錯体を含む流体を、下記式〔1〕に示すフッ化金属に接触させて、錯体中の三フッ化ホウ素を選択的に吸着させることを特徴とする三フッ化ホウ素の除去方法に関するものである。



(Mは、リチウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムの金属原子を示す。n=1または2)

本発明の第2は、本発明の第1において、接触温度が100℃以下である三フッ化ホウ素の除去方法に関する。

本発明の第3は、本発明の第1において、三フッ化ホウ素錯体が、三フッ化ホウ素と有機または無機極性化合物とで形成された錯体である三フッ化ホウ素の除去方法に関する。

本発明の第4は、本発明の第3において、有機または無機極性化合物が、含酸素化合物、含窒素化合物、含硫黄化合物、含リン化合物または無機酸から選ばれたものである三フッ化ホウ素の除去方法に関する。

本発明の第5は、本発明の第4において、含酸素化合物が、水、アルコール類、エーテル類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、エステル類、有機酸類お

よび酸無水物から選ばれたものである三フッ化ホウ素の除去方法に関する。

本発明の第6は、次の工程からなる三フッ化ホウ素の回収方法に関するものである。

(工程1) 三フッ化ホウ素または三フッ化ホウ素錯体を含む流体を、下記式

- 5 [1] に示すフッ化金属に接触させて、該錯体中の三フッ化ホウ素 (BF_3) を選択的に吸着させ、下記式 [2] に示すテトラフルオロホウ酸金属塩を生成させる工程、



- 10 (M は、リチウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムの金属原子を示す。 $n = 1$ または 2)

(工程2) 工程1で生成したテトラフルオロホウ酸金属塩を $100 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱することによって、三フッ化ホウ素とフッ化金属とを得る工程。

- 15 本発明の第7は、本発明の第6において、工程2におけるテトラフルオロホウ酸金属塩の加熱温度が 500°C 以下である三フッ化ホウ素の回収方法に関する。

本発明の第8は、炭素数4以上のオレフィンを供給原料とする、下記 (I) から (III) の工程を含むポリオレフィンの製造方法に関するものである。

(I) 三フッ化ホウ素と錯化剤からなる三フッ化ホウ素系錯体触媒の存在下にオレフィンを液相重合する工程、

- 20 (II) オレフィンの重合後、三フッ化ホウ素系錯体触媒の少なくとも一部が分散および/または溶解してなる反応混合物を、下記式 [1] に示すフッ化金属に接触させて、上記錯体触媒中の三フッ化ホウ素 (BF_3) を選択的に吸着させ、下記式 [2] に示すテトラフルオロホウ酸金属塩を生成させる工程、



- 25 $\text{M}(\text{BF}_4)_n \quad \cdots \cdots \cdots [2]$

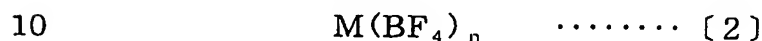
(M は、リチウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムの金属原子を示す。 $n = 1$ あるいは 2)

(III) 三フッ化ホウ素を吸着除去した錯化剤を含む反応混合物を回収する工程。

本発明の第 9 は、炭素数 4 以上のオレフィンを供給原料とする、下記 (I) から (V) の工程を含むポリオレフィンの製造方法に関するものである。

(I) 三フッ化ホウ素と錯化剤からなる三フッ化ホウ素系錯体触媒の存在下にオレフィンを液相重合する工程、

- 5 (II) オレフィンの重合後、三フッ化ホウ素系錯体触媒の少なくとも一部が分散および／または溶解してなる反応混合物を、下記式〔1〕に示すフッ化金属に接触させて、上記錯体触媒中の三フッ化ホウ素 (BF_3) を選択的に吸着させ、下記式〔2〕に示すテトラフルオロホウ酸金属塩を生成させる工程、



(M は、リチウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムの金属原子を示す。 $n = 1$ あるいは 2)

(III) 三フッ化ホウ素を吸着除去した錯化剤を含有する反応混合物を回収する工程、

- 15 (IV) 工程 (II) で生成したテトラフルオロホウ酸金属塩を $160 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱することによって、三フッ化ホウ素とフッ化金属とを得る工程、
(V) 回収した三フッ化ホウ素の少なくとも一部を触媒として、オレフィンを液相重合する工程。

本発明の第 10 は、炭素数 4 以上のオレフィンを供給原料とする、下記 (I) から (VI) の工程を含むポリオレフィンの製造方法に関するものである。

(I) 三フッ化ホウ素と錯化剤からなる三フッ化ホウ素系錯体触媒の存在下にオレフィンを液相重合する工程、

(II) オレフィンの重合後、三フッ化ホウ素系錯体触媒の少なくとも一部が分散および／または溶解してなる反応混合物に、下記式〔1〕に示すフッ化金属を接

- 25 触させて、上記錯体触媒中の三フッ化ホウ素 (BF_3) を選択的に吸着させ、下記式〔2〕に示すテトラフルオロホウ酸金属塩を生成させる工程、



(M は、リチウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムの金属原子を

示す。n = 1 あるいは 2)

(III) 三フッ化ホウ素を吸着除去した錯化剤を含有する反応混合物を回収する工程、

5 (IV) 工程 (II) で生成したテトラフルオロホウ酸金属塩を 160 ~ 600℃ の温度範囲で加熱することによって、三フッ化ホウ素とフッ化金属とを得る工程、

(V) 工程 (II) において錯体触媒中の三フッ化ホウ素を吸着させる際に反応混合物中に遊離した錯化剤を回収する工程、

10 (VI) 工程 (IV) から回収される三フッ化ホウ素と工程 (V) から回収される錯化剤のそれぞれ少なくとも一部を用いて、新たに三フッ化ホウ素系錯体触媒を形成させ、重合触媒としてオレフィンに液相重合する工程。

本発明の第 11 は、本発明の第 8 から第 10 のいずれかにおいて、重合の供給原料が C₄ オレフィンであり、ポリオレフィンがポリブチレンであるポリオレフィンの製造方法に関する。

15 本発明の第 12 は、本発明の第 8 から第 10 のいずれかにおいて、重合の供給原料が炭素数 5 以上のオレフィン (以下「C₅ 以上のオレフィン」という) であり、ポリオレフィンがオレフィンオリゴマーであるポリオレフィンの製造方法に関する。

20 本発明の第 13 は、本発明の第 8 から第 12 のいずれかにおいて、液相重合における供給原料中のオレフィン濃度が、少なくとも 5 重量% であるポリオレフィンの製造方法に関する。

本発明の第 14 は、本発明の第 8 から第 12 のいずれかにおいて、フッ化金属に接触させる反応混合物の温度を、-100℃ から +160℃、好ましくは -30℃ から +50℃ の範囲とすることを特徴とするポリオレフィンの製造方法に関する。

25 本発明の第 15 は、本発明の第 8 から第 12 のいずれかにおいて、三フッ化ホウ素系錯体触媒において、三フッ化ホウ素と錯化剤のモル比が 0.01 : 1 から 2 : 1 の範囲にあることを特徴とする請求項 9 から 13 のいずれかに記載のポリオレフィンの製造方法に関する。

本発明の第 16 は、本発明の第 8 から第 12 のいずれかにおいて、ポリオレフ

インの分子量が100～10万の範囲にあることを特徴とするポリオレフィンの製造方法に関する。

以下、本発明を更に説明する。

5 三フッ化ホウ素あるいは三フッ化ホウ素と錯化剤からなる三フッ化ホウ素錯体は、触媒作用として AlCl_3 、 FeCl_3 、硫酸等を含むいわゆるフリーデルクラフツ型触媒に分類されるが、 AlCl_3 、 FeCl_3 、硫酸等と比較して、主反応以外の副反応を抑制する効果を有する点において優れた触媒性能を示すことが知られている。そのため、三フッ化ホウ素およびその各種錯体は、アルキル化、異性化、重合、分解、脱水等の種々の化学反応における触媒として工業的に広範囲に使用されて
10 いる。

例えば、ナフサクラッカーから得られるエチレンとベンゼンからエチルベンゼンを気相アルキル化によって製造する際に、三フッ化ホウ素が使用されている。

同様に、合成洗剤、抗酸化剤等の用途に大きな市場を有するアルキルベンゼン類の製造は、低級オレフィン類と芳香族類との液相アルキル化により行われているが、この製造の際にも、三フッ化ホウ素またはその錯体を使用されている。
15

ナフサクラッカーからの C_{10} 芳香族オレフィン留分および C_{10} ジオレフィン留分を、単独でまたは混合して酸触媒により重合して得られる低分子量の炭化水素樹脂は、一般に石油樹脂と呼ばれ、接着剤、印刷インク等の分野で広く使用されている。この樹脂製造時の重合触媒としても三フッ化ホウ素またはその錯体が工業的に広く使用されている。
20

その他に、合成繊維のスパンデックスを製造する際の間媒体であるテラコールの合成においても、三フッ化ホウ素またはその錯体を使用されている。

以上のように、三フッ化ホウ素またはその錯体は、化学工業界の製造触媒として多岐の用途に使用されているが、そのほか、医薬、半導体等の分野においても
25 広範囲に使用されている。

上記アルキレーション等の反応においては、反応後に三フッ化ホウ素またはその錯体を含む反応混合物としての流体が反応工程から流出する。本発明において用いる三フッ化ホウ素またはその錯体を含有する流体としては、上記のように、三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする製造プロセスから流出する流体がそ

の代表例である。一般的には、流体は三フッ化ホウ素と錯体を形成しない液体または気体からなり、錯体を形成しない限り空気、窒素等の気体、有機化合物、例えば炭化水素、アルコール、エーテル、ケトン、エステル等の液体またはこれらの蒸気を用いることができる。この流体中には、三フッ化ホウ素、その錯体および場合によりその両者が、溶解もしくは分散などの形態で存在している。

ただし、三フッ化ホウ素の吸着除去工程において用いるフッ化金属やテトラフルオロホウ酸金属塩（フッ化金属と三フッ化ホウ素との反応生成物）などを溶解させる流体を用いると、上記吸着工程を遂行することが困難になるので好ましくない。本発明において適当でない流体としては、具体的には、アンモニウム塩、フッ化水素酸あるいは塩酸等からなる流体またはこれらを含む流体などが例示される。

本発明の処理の対象としては、三フッ化ホウ素自体を含む流体の他、三フッ化ホウ素錯体を含む流体を用いることができる。そして、錯体であっても、本発明の方法によって処理することにより、選択的に三フッ化ホウ素のみを吸着させることが可能である。

従って、本発明の処理の対象とすることができる流体の態様としては、例えば、有機液体中に三フッ化ホウ素もしくはその錯体が分散もしくは溶解してなる有機液体混合物、有機液体中に三フッ化ホウ素もしくはその錯体の蒸気が溶解もしくは分散してなる有機液体混合物、または気体中、例えば排ガス中に三フッ化ホウ素もしくはその錯体の蒸気を含む混合気体等が挙げられる。

更に、前記フッ化金属としてフッ化バリウムを用いる場合に限るが、三フッ化ホウ素はアルコール、エーテル、ケトン、エステル等の含酸素化合物との間で配位結合による錯体を形成するために、流体中にこれらの含酸素化合物が含まれる場合には、本発明により三フッ化ホウ素を吸着除去するために用いるフッ化バリウムの使用量が増大する。すなわち、三フッ化ホウ素またはその錯体を含む流体は、含酸素化合物を含まない方がフッ化バリウムの使用量を少なくすることができるため好ましい。フッ化バリウム以外のフッ化金属の場合には、特にこの点について考慮する必要はない。

ここで、本発明に好適な三フッ化ホウ素系錯体を形成する錯化剤としては、特

定の極性化合物、例えば、アルコール類、エーテル類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、エステル類、有機酸類、酸無水物等の含酸素化合物、含窒素化合物、含硫黄化合物、含リン化合物または無機酸類などの有機または無機極性化合物が挙げられる。

- 5 具体的には、アルコール類としては、芳香族または $C_1 \sim C_{20}$ の脂肪族のアルコールが用いられ、この $C_1 \sim C_{20}$ の炭素骨格は、直鎖アルキル基でも分岐アルキル基でもよく、*n*-、*sec*-もしくは *tert*-アルキル基または脂環式アルキル基、あるいは脂環式の環を含むアルキル基でも差し支えない。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノールあるいはベンジルアルコール、シクロヘキサノール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。またジオール、トリオール等の多価アルコールでもよい。
- 10

- エーテル類としては、芳香族あるいは $C_1 \sim C_{20}$ の脂肪族の炭化水素基を有するエーテルが用いられ、この $C_1 \sim C_{20}$ の炭素骨格は、直鎖アルキル基でも分岐アルキル基でもよく、*n*-、*sec*-もしくは *tert*-アルキル基または脂環式アルキル基、あるいは脂環式の環を含むアルキル基でも差し支えない。具体的には、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルブチルエーテル、プロピルブチルエーテル、ジペンチルエーテル、あるいは、フェニルメチルエーテル、フェニルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、シクロヘキシルエチルエーテル等が挙げられる。
- 15
- 20

フェノール類としては、1～3価フェノールが適当であり、具体的には、フェノール、クレゾール等が好ましい。

- 25 ケトン類としては、芳香族または $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基を有するケトンが用いられ、この $C_1 \sim C_6$ の炭素骨格は、直鎖アルキル基でも分岐アルキル基でもよく、*n*-、*sec*-もしくは *tert*-アルキル基または脂環式アルキル基、あるいは脂環式の環を含むアルキル基でも差し支えない。具体的には、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、あるいはシクロヘキサノン等が挙

げられる。

エステル類としては、芳香族もしくは $C_1 \sim C_6$ の脂肪族のアルコール成分と、芳香族もしくは $C_1 \sim C_6$ の脂肪族カルボン酸またはリン酸成分とによってエステル結合を形成したものが用いられ、この $C_1 \sim C_6$ の炭素骨格は、直鎖アルキル基でも分岐アルキル基でもよく、 n -、 sec -もしくは $tert$ -アルキル基または脂環式アルキル基、あるいは脂環式の環を含むアルキル基でも差し支えない。具体的には、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、ヘキサン酸エチル、安息香酸エチル等、およびリン酸トリブチル等のリン酸の完全エステル等が挙げられる。

- 10 有機酸類としては、芳香族もしくは $C_1 \sim C_6$ の脂肪族のカルボン酸、これらのハロゲン置換体、リン酸、またはリン酸と芳香族もしくは $C_1 \sim C_6$ の脂肪族のアルコール成分との部分エステルが用いられ、この $C_1 \sim C_6$ の炭素骨格は、直鎖アルキル基でも分岐アルキル基でもよく、 n -、 sec -もしくは $tert$ -アルキル基または脂環式アルキル基、あるいは脂環式の環を含むアルキル基でも差し
15 支えない。具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、しゅう酸、マロン酸、安息香酸、リン酸ジエチル等が挙げられる。

- これらの錯化剤は、それぞれの錯体系において1種類のみを用いてもよく、また2種類以上を適宜の割合で混合して用いてもよい。なお、これらの錯体自体は従来公知の方法に従って製造することができる。例えば、あらかじめ錯体として
20 調製することもできるし、また反応系内へ三フッ化ホウ素と1種以上の錯化剤を所定の割合で別々にまたは同時に投入し、反応液内において三フッ化ホウ素錯体を形成することもできる。

- 本発明において処理の対象とする錯体においては、錯化剤に対する三フッ化ホウ素のモル比は、特に限定されず、いかなるモル比のものも処理の対象とすることが
25 できるが、通常は、0.01以上、100以下の範囲である。

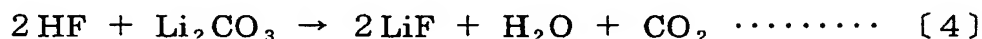
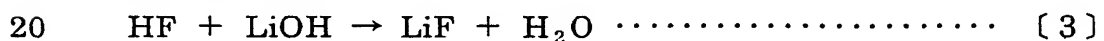
流体中に含有される三フッ化ホウ素が上述のように錯体である場合には、三フッ化ホウ素としての濃度がかなり高いこともある。しかしながら、除去効率を向上させるためには、通常三フッ化ホウ素の希薄流体を用いることが好ましい。具体的には、三フッ化ホウ素として10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下

である。濃度は薄いほど除去効率が高く、従って濃度の下限は特に制限されない。上記濃度以下となるように適宜に希釈することができる。希釈用流体は、三フッ化ホウ素と錯体を形成しない限り任意のものをを用いることができ、例えば前記例示の液体から選択することができる。

- 5 次に、本発明において三フッ化ホウ素の吸着に用いるフッ化金属、すなわちフッ化リチウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウムおよびフッ化バリウムについて順次説明する。

まずフッ化リチウムは、蛍光体、光学ガラス、セラミックスフィルター、溶接用融剤、釉薬等の多岐の産業にわたって大量に使用されている物質であり、本発明においては、天然品、合成品あるいは産業廃棄物等から得られるものなど、い
10 ずれを使用しても差し支えない。天然品としては、フッ化リチウムを98%以上含有するように高純度精製したものを選ぶことが望ましい。

また、水酸化リチウムまたは炭酸リチウムとフッ化水素酸とから、下記式〔3〕または〔4〕の反応に従ってフッ化リチウムを合成し得ることが知られて
15 おり、このような方法による合成品も使用することができる。これらの反応で合成されるフッ化リチウムは、自然沈降あるいはろ過等の操作によって分別されたものをそのまま用いてもよいが、フッ化リチウムが水にほとんど溶解しない性質を利用して、水あるいはアルカリ洗浄した後、加熱乾燥したものを使用することが更に好ましい。

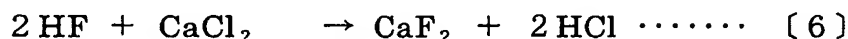
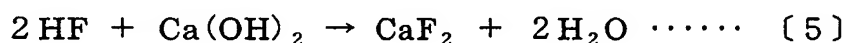


更に、フッ化水素等を触媒として使用する製造プロセスにおいて、触媒を失活させるために上記式〔3〕または〔4〕のようにフッ化水素の中和処理を行うことがあるが、その際にフッ化リチウムが産業廃棄物として副生する。このような
25 副生フッ化リチウムを使用することもできる。

次に、フッ化カルシウムは、鉄鋼、ニッケル精錬、ガラス、ほうろう、セメント等の多岐の産業にわたって大量に使用されている物質であり、本発明に用いるものは、天然品、合成品あるいは産業廃棄物等から得られるものなど、いずれを使用しても差し支えない。

天然品としては、別名「蛍石」として広く知られているものを使用することができ、これはメキシコ、ロシア、フランス、スペイン、中国、タイ、アメリカ、イタリア、南アフリカ等の世界各国から大量に産出される一般的な天然蛍石である。好ましくは、フッ化カルシウムを98%以上含有する無色で高純度の蛍石を選ぶことが望ましい。

また、フッ化水素酸(HF)と、消石灰(Ca(OH)₂)あるいは塩化カルシウム(CaCl₂)とから、下記式〔5〕または〔6〕の反応に従ってフッ化カルシウムを合成し得ることが知られており、このような方法による合成品も使用することができる。これらの反応で合成されるフッ化カルシウムは、自然沈降あるいはろ過等の操作によって分別されたものをそのまま用いてもよいが、フッ化カルシウムが水にほとんど溶解しない性質を利用して、水あるいはアルカリにより洗浄した後、加熱乾燥したものを使用することが更に好ましい。



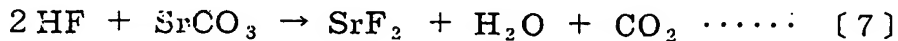
更に、アルキルベンゼン等の製造に触媒としてフッ化水素等を使用する場合があるが、反応終了後には、触媒を失活するために通常上記式〔5〕または〔6〕の反応のようにフッ化水素の中和処理を行っており、その際にフッ化カルシウムが産業廃棄物として副生する。このような副生フッ化カルシウムを使用することもできる。

次に、フッ化ストロンチウムは、蛍光体、光学ガラス、セラミックスフィルター等の多岐の産業にわたって大量に使用されている物質であり、本発明においては、天然品、合成品あるいは産業廃棄物等から得られるものなど、いずれを使用しても差し支えない。

天然品としては、フッ化ストロンチウムを98%以上含有するように高純度精製したものを選ぶことが望ましい。

また、炭酸ストロンチウムとフッ化水素酸とから、下記式〔7〕の反応に従ってフッ化ストロンチウムを合成し得ることが知られており、このような方法による合成品も使用することができる。この反応で合成されるフッ化ストロンチウムは、自然沈降あるいはろ過等の操作によって分別されたものをそのまま用いても

よいが、フッ化ストロンチウムが水にほとんど溶解しない性質を利用して、水あるいはアルカリ洗浄した後、加熱乾燥したものを使用することが更に好ましい。



- 更に、フッ化水素等を触媒として使用する製造プロセスにおいて、触媒を失活させるために上記式〔7〕のようにフッ化水素の中和処理を行うことがあるが、
5 その際にフッ化ストロンチウムが産業廃棄物として副生する。このような副生フッ化ストロンチウムを使用することもできる。

- 次に、フッ化バリウムは、ほうろうの融剤、つや消し剤、電動モーターのカーボンブラシ、金属の熱処理、防腐処理、高純度アルミニウム製錬、映写用炭素発
10 光剤、溶接棒用フラックス、釉薬等、多岐の産業において大量に使用される物質であり、本発明においては、天然品、合成品あるいは産業廃棄物等から得られるものなど、いずれを使用しても差し支えない。

天然品としては、フッ化バリウムを98%以上含有するように高純度精製したものを選ぶことが望ましい。

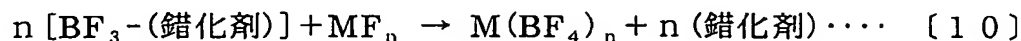
- また、炭酸バリウムとフッ化水素酸とから、下記式〔8〕の反応に従ってフッ化バリウムを合成し得ることが知られており、このような方法による合成品も使用することができる。この反応で合成されるフッ化バリウムは、自然沈降あるいはろ過等の操作によって分別されたものをそのまま用いてもよいが、フッ化バリウムが水にほとんど溶解しない性質を利用して、水あるいはアルカリ洗浄した後、
20 加熱乾燥したものを使用することが更に好ましい。



- 更に、フッ化水素等を触媒として使用する製造プロセスにおいて、触媒を失活させるために上記式〔8〕のようにフッ化水素の中和処理を行うことがあるが、
25 その際にフッ化バリウムが産業廃棄物として副生する。このような副生フッ化バリウムを使用することもできる。

三フッ化ホウ素またはその錯体を含む流体を上記のフッ化金属 (MF_n) に接触させると、下記式〔9〕または〔10〕に示す反応が容易に進行して、フッ化金属は、対象とする流体に難溶性のテトラフルオロホウ素酸金属塩 ($\text{M}(\text{BF}_4)_n$) となる。更に、その際、触媒中の錯化剤は反応混合物中に遊離の

形態で放出され、その結果、目的とする三フッ化ホウ素のみを反応混合物中から捕捉して除去することができる。



- 5 (Mは、リチウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムの金属原子を示す。n = 1 または 2)

なお、三フッ化ホウ素を吸着除去する際の温度は、フッ化金属により化学吸着効率が相違するため、それぞれの最高許容温度が異なる。すなわち、フッ化リチウムの場合には160℃以下、フッ化カルシウムでは200℃以下、フッ化スト
10 ロンチウムおよびフッ化バリウムの場合は250℃以下の温度をそれぞれ採用することができる。しかし、生成物の組成および化学構造等の変化を考慮すると、より好ましい吸着温度は100℃以下の範囲である。接触時の流体は、気相、液相または両方を含む混相のいずれであってもよい。

- 上記のフッ化金属(MF_n)はいずれも無色の立方晶系であり、そのうちフッ
15 化カルシウム、フッ化ストロンチウムおよびフッ化バリウムは「蛍石型構造」を有している。また、三フッ化ホウ素の吸着後に生成するテトラフルオロホウ酸金属塩(M(BF₄)_n)の結晶構造については、例えば Jordan, T. H. らによる報文 (Acta Crystallogr., Sect. B, **B31** [3] (1975), p. 669-672) によれば、無色の斜方晶系であることが知られている。すなわち、フッ化金属およびテトラフルオロ
20 ホウ酸金属塩の双方ともに非常に安定な無機結晶物質である。なお、吸着前後の結晶形態の変化の状態は、X線回折分析により容易に観察することができる。

- 流体とフッ化金属との接触の方法は特に限定されない。例えば、フッ化金属を単独で充填し、あるいはフッ化金属を含有する不活性な無機フィラー等を充填した固定床に、三フッ化ホウ素またはその錯体を含有する流体を通過接触させるこ
25 とができる。不活性な無機フィラーとしては、活性炭あるいはステンレス鋼製パッキング等が挙げられるが、材質はこれらに限定されるものではなく、形状も任意である。

また、フッ化金属は完全に焼成したものである必要はないが、回収した三フッ化ホウ素を水分を避ける用途に再利用する場合には、フッ化金属を焼成して水分

を除去したものをを用いることが好ましい。

使用するフッ化金属の粒径は特に限定されず、例えば、市販試薬のフッ化金属は粒径分布が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の微細粒状であるが、このような粉末を成型して適宜の粒径分布に揃えたものでもよい。三フッ化ホウ素の吸着効率をより高く
5 するためには、吸着剤であるフッ化金属の表面積を大きくすることが好ましい。この観点からは粒径が微細であるほど好ましいが、吸着操作の容易さなどを考慮して適宜に粒径を選択する。

また、フッ化金属の形状も特に限定されず、例えば、断面形状が通常の円形であるもののほか、中空に成形されたもの、または多孔性の特殊形状のものであ
10 ってもよく、目的に応じて適宜選択することが好ましい。

吸着のための接触操作は、前記のようにフッ化金属粒子等を充填した吸着管または吸着塔などを用いる流通式、およびバッチ式のいずれの形式で行うこともできる。接触の時間も特に限定されず、適宜に決定することができる。通常、流通式では、空間速度として $0.01 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ の範囲から選択することができる。

15 バッチ式で三フッ化ホウ素を完全に除去するためのフッ化金属の量は、フッ化リチウムの場合には対象とする流体中の三フッ化ホウ素と等モル以上、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウムおよびフッ化バリウムの場合には三フッ化ホウ素の 0.5 倍モル以上であることが必要である。除去効率を向上させるためにはフッ化金属の量を更に多く用いることが好ましいが、使用量は適宜に選択するこ
20 とができる。

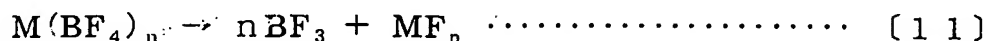
以上述べた方法により、三フッ化ホウ素またはその錯体を含有する流体をフッ化金属と接触させることによって、上記流体中の三フッ化ホウ素はフッ化金属に化学吸着されて流体から分離除去される。

25 吸着後は、三フッ化ホウ素を吸着したフッ化金属を系から適宜の方法で分離することができる。

次に述べる脱着操作は、吸着管または吸着塔内において行うこともできるし、別個の装置に移送して行うこともできる。

吸着した三フッ化ホウ素をフッ化金属から脱着させて再利用可能な状態で回収するために、吸着により生成したテトラフルオロホウ酸金属塩 ($\text{M}(\text{BF}_4)_n$) の

加熱を行う。すなわち、下記式〔11〕に示す反応が進行して、純粋な三フッ化
 ホウ素ガスと、元の吸着物質であるフッ化金属の形態に戻すことができる。



(Mは、リチウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムの金属原子を表

5 す。n = 1 または 2)

加熱は、適宜の不活性ガス、例えば窒素などの存在下で行うことができる。不
 活性なものであれば、適宜の有機溶媒中で加熱することも可能である。三フッ化
 ホウ素ガスの脱着温度は100℃以上であり、脱着速度を十分大きくするために
 160℃以上の温度範囲であることが望ましい。しかし、次に示すように、選択
 10 するフッ化金属によって、三フッ化ホウ素の十分な脱着に必要な温度が異なるた
 め、脱着温度は適宜選択することが望ましい。

各金属における脱着所要温度

リチウム： 160℃以上

カルシウム： 210℃以上

15 ストロンチウム：260℃以上

バリウム： 240℃以上

また、脱着に必要な温度の上限は、本発明において用いるフッ化金属のすべて
 が約1,000℃まで融解が起こらない安定な結晶であることから特に限定され
 ず、高温であるほど脱着が速やかに進行するため好ましい。すなわち、不活性ガ
 20 ス中において、フッ化リチウムは約850℃まで、フッ化カルシウムおよびフッ
 化ストロンチウムは約1400℃まで、またフッ化バリウムは約1350℃まで、
 それぞれ融解を起こさない安定な結晶である。

しかしながら、600℃を越える著しく高い温度は、本質的に必要でなく、し
 かもエネルギーコストの増大、有機溶媒の分解、あるいは高温における三フッ化
 25 ホウ素ガスによる装置腐食などが問題となるので好ましくない。また、フッ化ス
 トロンチウムは、空气中で1,000℃以上に加熱すると酸化物が生成すること
 が知られている。

三フッ化ホウ素の脱着のための時間は、上記温度範囲であればいずれの場合も
 特に限定されない。加熱時間を長くするほど三フッ化ホウ素の脱着率は向上する

が、過度に長い時間を費やすことは不経済であり、通常は100時間以内とする。

吸着剤であるフッ化金属を繰り返し使用する場合には、三フッ化ホウ素の脱着率を適宜なレベルに留める方が経済的な面から好ましい。

- 上記加熱操作により、三フッ化ホウ素は分解等を受けることなく、高純度の三
5 フッ化ホウ素の形態で回収される。また、吸着剤は元の高純度のフッ化金属に復元される。従って、本発明の方法により三フッ化ホウ素の吸着または脱着を行ったフッ化金属は、必要に応じて繰り返し使用することができる。

- なお、脱着した三フッ化ホウ素は高純度であるため、適宜の手段で回収し、適宜のプロセスに使用する。例えば、処理の対象とした流体を排出したプロセスに
10 おいて再使用することも可能である。また、脱着した三フッ化ホウ素は、適宜に固体アルカリ等に吸収または吸着させて廃棄することもできる。

次に、上記三フッ化ホウ素の除去回収方法を三フッ化ホウ素系錯体触媒によるポリオレフィンの製造に応用し、錯体触媒を回収して反応に再利用する方法について説明する。

- 15 ポリブチレンおよびオレフィンオリゴマーの製造は、いずれもオレフィンのカチオン重合によって行われるが、重合触媒としては三フッ化ホウ素系錯体触媒が好んで使用される。これらの反応の終了後には、三フッ化ホウ素系錯体触媒の少なくとも一部が反応混合物中に溶解および／または分散した形態で安定に存在しており、そのまま反応混合物中から錯体触媒を分離し、再利用することは困難
20 である。従って、上記本発明の回収方法を適用することにより、製造方法を著しく改善することができる。

- まず、ポリブチレンの製造においては、三フッ化ホウ素系錯体触媒を用いて、主としてブタジエン、イソブテン、ブテン-1、シス- またはトランス-ブテン-2などのC₄オレフィンの重合を行う。なお、C₄オレフィンには、エチレン、プロピレン、イソブレン、ペンテン、ヘキセン-1等のC₂~C₂₀の脂肪族
25 オレフィン、スチレン、ビニルトルエン等のC₈~C₁₀の芳香族オレフィン、DCPD等の脂環族オレフィン等も混合して重合に供することができる。

工業的な原料としては、ピペリレン等の脂肪族オレフィンを含むC₅留分、またはイソブテンとともに1-ブテン、トランス- またはシス-2-ブテン等の

オレフィンを含み、更にイソブタン、*n*-ブタン等も含む C_4 留分等を用いることができる。

次に、オレフィンオリゴマーの製造においては、重合原料として用いる C_5 以上のオレフィンについて特に制限はなく、三フッ化ホウ素系錯体触媒によりカチオン重合が可能なオレフィンであればいずれも使用することができる。 C_5 以上のオレフィンのうち、望ましいものは炭素数6から18のオレフィン、より望ましくは炭素数8から14のオレフィンであり、具体的にはオクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセンなどが挙げられる。これらのオレフィンは単独で、または混合して重合に供することができる。

- 5 また、 C_5 以上のオレフィンは、炭素鎖末端に二重結合を有するもの、あるいは炭素鎖内部に二重結合を有する内部オレフィンのいずれでもよいが、 α -オレフィンであることが好ましく、特に炭素数10の1-デセンが好ましい。

- 15 重合に際し、供給原料中に存在させるオレフィン濃度は5～100重量%の範囲であることが好ましい。5重量%未満のオレフィン濃度では、実用上、経済的に損失が大きいために好ましくない。

- 希釈溶媒は特に必要ではないが、要望によりオレフィンのほかに反応に不活性な溶媒、例えば、*n*-ブタン、*n*-ヘキサン等の*n*-パラフィンあるいはイソブタン、イソオクタン等のイソパラフィンなどの鎖状飽和炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素、あるいは、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素などを適宜に用いることができる。
- 20

- 三フッ化ホウ素と錯体を形成する錯化剤の種類、錯体の形成方法などは前記の通りであるが、三フッ化ホウ素と錯化剤とのモル比は、0.01：1から2：1の範囲であることが好ましい。錯化剤に対する三フッ化ホウ素のモル比が
- 25 0.01未満では触媒活性が低すぎて、目的とするオレフィンの重合を行うことができない。また、錯化剤に対する三フッ化ホウ素のモル比が2を超えると、三フッ化ホウ素が錯化剤に比べて過剰になりすぎ、安定な配位を保つことが困難になり、回収触媒において三フッ化ホウ素と錯化剤とのモル比を維持することができない。後に述べるように回収した三フッ化ホウ素系錯体触媒を再使用する際に

は、上述のモル比調整などの操作が必要であり、従って回収の際に配位モル比が変化しないように制御することが重要である。

オレフィンのカチオン重合における三フッ化ホウ素の使用量は、通常、重合可能なオレフィン成分1モルに対して0.0001～0.5モルの割合である。オレフィン中の三フッ化ホウ素の使用量は、オレフィンの種類、重合系内温度などによって変動するが、例えばオレフィンオリゴマーの製造において、オレフィンが1-デセンであり、重合温度が25℃の場合には、約0.20g/100g-オレフィンである。

次に工程(I)における液相重合の条件について説明する。

10 まず、 C_4 オレフィンの重合においては、重合温度は $-100^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-40^{\circ}\text{C} \sim +10^{\circ}\text{C}$ の範囲である。この範囲より低温では C_4 オレフィン成分の転化率が抑制される。一方、これより高温になると転化率が抑制されるとともに異性化や転位反応等の副反応が起こり、ポリブチレンを得ることが困難になる。

15 反応形式としては、連続式およびバッチ式のいずれも採用することができる。工業的生産の点からは連続式による方が経済的かつ効率的である。連続式の場合には供給原料と触媒との接触時間が重要であり、5分～4時間の範囲であることが望ましい。接触時間が5分未満では十分な C_4 オレフィンの転化率が得られず、一方4時間を超えると経済的な損失も多く、また触媒と長時間接触させることによ

20 って、生成したブチレンポリマーの異性化や転位反応等の副反応が促進されるため、いずれも好ましくない。

ブチレンポリマーの製造における商業的な採算性を良好にするためには、 C_4 留分、例えば C_4 ラフィネート中の C_4 オレフィンの転化率がより高いことが望ましいが、本発明の重合条件を採用すればイソブテンの転化率として80～

25 100%を達成することが可能である。

一方、オレフィンオリゴマーの製造においては、重合温度は通常 $-20^{\circ}\text{C} \sim +90^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ である。また、重合圧力は $0 \sim 3.5 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ 、好ましくは $0.001 \sim 0.5 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ の範囲であり、重合時間は10分～24時間、好ましくは1～16時間である。重合方式は、回分式、連続式のいずれも採

用することができる。

重合後には、未反応成分、生成したブチレンポリマーまたはオレフィンオリゴマーおよび触媒を含む反応液が流出する。この反応混合物中には、三フッ化ホウ素系錯体触媒が溶解あるいは分散している。

- 5 次に工程（II）において、上記三フッ化ホウ素系錯体触媒の少なくとも一部が溶解および／または分散している反応混合物から三フッ化ホウ素を吸着除去するには、反応混合物とフッ化金属類とを -100°C 以上、 $+160^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で接触させ、前記式〔9〕または〔10〕に示すようにテトラフルオロホウ酸金属塩を生成させる。この温度範囲であれば三フッ化ホウ素の化学吸着効率が高く、
- 10 上記混合物が気相および／または液相で接触する限り 160°C 以下の任意の温度を採用することができる。

- しかしながら、反応活性の高い三フッ化ホウ素系錯体触媒を反応混合物の共存下で加熱すると、ポリブチレンの場合には分子内のビニリデン構造に異性化が生じ、製品品質の低下が引き起こされ、オレフィンオリゴマーの場合にも組成や化学構造の変化により製品品質が低下する懸念がある。そのため、より好ましい吸着温度はいずれの場合も $+50^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは -30°C から $+50^{\circ}\text{C}$ の範囲である。
- 15

- 本発明において得られるポリブチレンまたはオレフィンオリゴマーの数平均分子量は $100\sim 10$ 万の範囲であることが望ましい。三フッ化ホウ素系錯体触媒中の三フッ化ホウ素の除去効果は反応液の粘度にも大きく依存しており、重合度の小さいポリブチレンを製造した場合は、重合度の大きい生成物を製造した場合と比較すると、反応液の粘度が小さいために、フッ化金属類の分散効率が向上する。しかしながら、分子量が 100 未満では、ポリブチレンとして分子量が小さすぎ有用でない。また、反応混合液の粘度が著しく高い場合には、フッ化金属類の分散、および錯体触媒中の三フッ化ホウ素の吸着除去が不十分になる。このような観点から、対象とする反応混合物の粘度は、フッ化金属類との接触時の温度において $10,000\text{ cP}$ ($10\text{ Pa}\cdot\text{s}$) 以下であることが好ましい。
- 20
- 25

また、反応混合物に不活性な溶媒を加えることにより、系の粘度を上記範囲内に調整して錯体触媒中の三フッ化ホウ素の除去に供することができる。しかしな

がら、分子量が10万を越えると、反応液と吸着剤との分離に必要な希釈溶剤の量が多くなりすぎて経済的でない。

以上の方法によって、三フッ化ホウ素系錯体触媒中の三フッ化ホウ素は、フッ化金属との接触により化学吸着されて反応混合物中から分離除去される。

- 5 このような吸着処理により三フッ化ホウ素を除去した後、工程（III）において、適宜の分離手段、例えば蒸留操作などにより反応混合物中から目的のポリブチレン、オレフィンオリゴマーなどのポリオレフィンを得ることができる。また必要に応じ、製造したポリオレフィンに含まれる錯体触媒を、従来公知の方法、例えば適宜の中和工程により除去することができる。このようなポリオレフィン
- 10 中の錯体触媒の除去は、すでに大部分の錯体触媒が除去されているので容易に行うことができる。

- 更に、工程（IV）において、工程（II）で得たテトラフルオロホウ酸金属塩を160～600℃の温度範囲で加熱することにより、前記式〔11〕に示す反応により、純粋な三フッ化ホウ素ガスと元の吸着物質であるフッ化金属の形態に戻す。
- 15 す。

- 更に、三フッ化ホウ素の脱着による分離回収と同時に、三フッ化ホウ素系錯体触媒中の錯化剤も反応混合物中から全量回収することが可能である。すなわち、三フッ化ホウ素系錯体触媒中から三フッ化ホウ素が吸着除去される際に、錯体は分解し、三フッ化ホウ素がフッ化金属に捕捉されると同時に、錯化剤は反応混合物中
- 20 中に遊離する。

- ここで遊離した錯化剤は、工程（V）において、蒸留等によって回収することが可能である。従って、製造コストをより安価にする目的で、反応混合物中から遊離した錯化剤を回収し、回収した錯化剤と、別途の工程から回収される三フッ化ホウ素とを用い、再び三フッ化ホウ素系錯体触媒を調製することも可能である。
- 25 なお錯化剤は必ずしも全量を回収する必要がなく、新鮮な錯化剤の必要量を適宜に補充してもよい。

更に、錯体触媒として回収し、ポリブチレンあるいはオレフィンオリゴマーの製造触媒として再使用する場合には、錯体触媒中の錯化剤の配位数を変化させることがないように注意を払わなければならない。錯体に配位する錯化剤は、その

配位数も含めて特定することにより所望の触媒機能を発揮するものであるが、錯化剤の配位数は温度その他の環境条件により変化し易い。配位数が変化すれば触媒機能が相違するため、工程（VI）において、それぞれ回収した三フッ化ホウ素および錯化剤を用い、所望の触媒性能が発揮される配位数になるように、再度

5 錯体を調製する必要がある。

以上の操作により、配位数が特定された三フッ化ホウ素系錯体触媒をポリブチレンの重合工程に再度使用することが可能になる。

図面の簡単な説明

- 10 第1図は、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体の反応に使用する前、および使用後回収した後における ^{13}C -NMRスペクトルの測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- 15 以下、実施例により本発明を詳述する。

本実施例において脱着した三フッ化ホウ素ガスの特定は、当該業界で周知の以下の分析手法に準拠して行った。

<脱着した三フッ化ホウ素ガスの特定方法>

- 三フッ化ホウ素またはその錯体を塩化カルシウム水溶液と反応させると、下記
- 20 式〔12〕の反応に従って、1モルの三フッ化ホウ素から3モルの塩酸と1モルのホウ酸が生成し、生成した塩酸を水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウム等の規定度既知のアルカリ水溶液で中和滴定することにより、存在するフッ素の濃度を知ることができる。

- 更に、下記式〔12〕の反応に従って生成するホウ酸を、日本工業標準規格 J
- 25 I S K 8 8 6 3 - 1 9 9 1 のホウ酸含有量の試験法に準拠して測定することにより、存在するホウ素の濃度を知ることができる。すなわち、ホウ酸がマンニトールと水溶性の強酸性錯体を形成する性質を利用する手法であり、生成する強酸性錯体を規定度既知のアルカリ水溶液で中和滴定することによってホウ酸含有量を知ることができ、その値から存在するホウ素の濃度を求める。



本発明において用いた三フッ化ホウ素の特定手法は、以下の通りである。

まず、三フッ化ホウ素またはその錯体を含む流体中から三フッ化ホウ素をフッ化リチウムに吸着させてテトラフルオロホウ酸リチウム塩の形態にした後に、
5 上記吸着塩を加熱して、遊離する三フッ化ホウ素を水、低級アルコールあるいはジエチルエーテル等の溶液中に吸収させる。次いで、その吸収液に塩化カルシウム水溶液を加えて、上述の2段の中和滴定を行い、フッ素とホウ素の含有量を調べ、両元素の原子モル比と三フッ化ホウ素濃度を求める。

上記の方法により、本発明の実施例から得られた遊離ガスは、いずれの場合においても、フッ素とホウ素の原子モル比が3:1であり、三フッ化ホウ素
10 (BF_3) の形態が保持されていることを確認した。

<三フッ化ホウ素系錯体触媒の製造>

0℃以下に保持した錯化剤に、温度上昇を抑制しながら所定の配位モル比に達するまで三フッ化ホウ素（純度99.7%）を吹き込み、錯体触媒を調製した。

15 また、特に示していないが、分解が懸念される錯体は、分解温度以下で調整および保存を行い反応に供した。

<重合装置の仕様>

重合装置としては、窒素ガス導入管、攪拌装置、三フッ化ホウ素ガス貯蔵用ポンプ、ガス吹込み管、温度計および低温冷却槽を備えた1リットルの耐圧容器を使用した。添加するフッ化金属はすべて市販の試薬を用いた。
20

<実施例1>

（三フッ化ホウ素の吸着除去）

窒素気流下で、攪拌子付きの三角フラスコに、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液（三フッ化ホウ素として0.25重量%）100gを仕込み、25℃の恒温で攪拌を維持した状態で、市販特級試薬のフッ化リチウム（純度99%以上、添川理化学(株)製）1.91g（三フッ化ホウ素の20倍モル相当量）を添加して、窒素気流下で30分間攪拌を行った。
25

攪拌を停止して分散液を静置することにより、吸着剤と有機液体相とを比重差によって2相に分離し、有機相をデカンテーションにより別容器に分取した。上

記有機相に塩化カルシウム水溶液を加えて、前記式〔12〕の反応を用いる分析法により有機相内に残留する三フッ化ホウ素濃度を測定したところ、残留する三フッ化ホウ素濃度は零であり、三フッ化ホウ素が完全に吸着除去されていることが確認された。

- 5 次に、吸着剤をろ別し、減圧下で乾燥して重量変化を確かめた。三フッ化ホウ素を吸着する前の重量との差を求めた結果、添加したフッ化リチウム中に吸着保持された三フッ化ホウ素の量は13.1 g/100g-フッ化リチウムであることが判明した。

- 10 更に、デカンテーションにより分離した有機相について、ガスクロマトグラフィーにより組成分析を行ったところ、三フッ化ホウ素ジエチルエーテレート錯体の投入量に相当するジエチルエーテルが全量、有機相に移動していることが確認された。

- 15 また、三フッ化ホウ素が吸着保持されたフッ化リチウム吸着剤を乾燥してX線回折分析を行ったところ、フッ化リチウム(LiF)およびテトラフルオロホウ酸リチウム塩(LiBF₄)の二種類の結晶構造が確認された。

(加熱脱着)

- 20 三フッ化ホウ素を吸着保持したフッ化リチウム吸着剤をステンレス鋼製管型容器に充填し、1 ml/分(標準状態)の流量で窒素を供給し、供給窒素の加熱を開始して温度を270℃に維持した。出口から流出する窒素は、予め冷却されたジエチルエーテル溶液中に導入した。

- 25 この状態で、出口からの窒素を観察し、三フッ化ホウ素による白煙が認められなくなるまで加熱した窒素の導入を続けた。その後、冷却して残存する吸着剤粉体の重量を秤量したところ、三フッ化ホウ素の残存量は零であり、吸着された三フッ化ホウ素の100%が脱着したことが確認された。更に、残存粉体について吸着時と同様にX線回折分析を行ったところ、フッ化リチウムの結晶構造のみが観察され、元の形態に復元していることが確認された。

また、加熱による脱着ガスを吸収したジエチルエーテル溶液に塩化カルシウム水溶液を加えて、前記2段の中和滴定を行い、フッ素とホウ素の含有量を調べた。得られた値からフッ素とホウ素の原子モル比を算出し、同時に存在する三フッ化

5 ハウ素の量を決定したところ、フッ素とハウ素の原子モル比は3 : 1であって三フッ化ハウ素の形態が確認され、ジエチルエーテル溶液中に存在する三フッ化ハウ素の量は0.24 gであることが判明した。その結果、吸着時に仕込んだ三フッ化ハウ素の96%相当量が再利用可能な三フッ化ハウ素の形態で回収できることを確認することができた。

 以上の結果を表1に示す。

<実施例2>

(三フッ化ハウ素の吸着除去)

10 実施例1で使用したフッ化リチウム18.00 g (694 mmol)を、直径20 mm、長さ200 mmのステンレス鋼製管型容器内に充填した。上記の管を温度25℃の恒温に維持し、実施例1と同様に三フッ化ハウ素ジエチルエーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液(三フッ化ハウ素として0.25重量%)を10 ml/hr (三フッ化ハウ素として16.5 mg/hr)の一定流量で供給した。出口流体中の三フッ化ハウ素濃度は零であり、三フッ化ハウ素が完全に吸着除去され
15 ていることを確認した。

 更に吸着操作を継続し、上記分散溶液の供給を開始してから120時間後に、出口流体中から微量の三フッ化ハウ素の検出が確認された時点で分散溶液の供給を停止した。分散溶液の供給を停止した後、充填管内に窒素を供給して吸着剤に付着した有機媒体を乾燥した後、充填管の重量を測定した。あらかじめ測定した
20 三フッ化ハウ素溶液供給前の重量との差を求めた結果、充填したフッ化リチウム中に吸着保持された三フッ化ハウ素の量は11.0 g/100g-フッ化リチウムであった。

 また、風乾した三フッ化ハウ素を吸着保持した吸着剤のX線回折分析を行ったところ、実施例1と同様にフッ化リチウムおよびテトラフルオロハウ酸リチウム
25 塩の二種の結晶構造が確認された。

(加熱脱着)

 上記のようにして三フッ化ハウ素を吸着したフッ化リチウムの充填管に、1 ml/分(標準状態)の流量で窒素を供給し、充填管の加熱を開始して温度を270℃に維持した。出口から流出する窒素は、予め冷却したジエチルエーテル

中に導入した。

この状態で、出口からの窒素を観察し、三フッ化ホウ素による白煙がほとんど認められなくなるまで充填管の加熱と窒素導入を続けた。その後、冷却して充填管の重量を秤量したところ、三フッ化ホウ素の残存量は0.1 g/100g-フッ化リチウムであり、吸着された三フッ化ホウ素の99.1%が脱着したことが確認された。

更に、加熱による脱着ガスを吸収したジエチルエーテル溶液に塩化カルシウム水溶液を加えて、実施例1と同様に、フッ素とホウ素の含有量を調べたところ、三フッ化ホウ素の形態であること、およびジエチルエーテル溶液中に存在する三フッ化ホウ素の量は1.88 gであることが確認された。その結果、吸着時に仕込んだ三フッ化ホウ素の95%相当量が再利用可能な三フッ化ホウ素の形態で回収できることを確認することができた。

<実施例3>

実施例1において使用した三フッ化ホウ素ジエテラートを、三フッ化ホウ素フェノラート錯体に変更してヘキサン中へ分散させた分散液（三フッ化ホウ素として0.25重量%）を用いたほかは、実施例1と同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着の実験を行った。結果を表1に示す。

<実施例4>

実施例1において使用した三フッ化ホウ素ジエチルエテラートを、三フッ化ホウ素エチルアルコール錯体に変更してヘキサン中へ分散させた分散液（三フッ化ホウ素として0.25重量%）を用いたほかは、実施例1と同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着の実験を行った。結果を表1に示す。

<実施例5>

実施例1において、加熱脱着の温度条件のみを270℃から400℃に変更して、フッ化ホウ素の吸着および脱着を行いた結果を表1に示す。

表 1

| | BF ₃ の 投入量 (g) | BF ₃ 吸着量 (g/100g- LiF) | BF ₃ の 加熱脱着量 (g) | BF ₃ の 再利用率 (%) |
|-------|---------------------------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| 実施例 1 | 0.250 | 13.1 | 0.240 | 96 |
| 実施例 3 | 0.250 | 13.1 | 0.235 | 94 |
| 実施例 4 | 0.250 | 13.1 | 0.238 | 95 |
| 実施例 5 | 0.250 | 13.1 | 0.238 | 95 |

上記実施例 3～5 について、三フッ化ホウ素を吸着保持した吸着剤の X 線回折分析を行ったところ、実施例 1 の場合と同様に、フッ化リチウムおよびテトラフルオロホウ酸リチウム塩の二種の結晶構造が確認された。また、吸着塩を加熱した際に脱着するガスはすべて三フッ化ホウ素の形態を保持していることを確認した。

<実施例 6>

実施例 1 において、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液の代わりに、C₉芳香族混合物中のオレフィン成分を三フッ化ホウ素フェノール錯体触媒により重合して得られた反応混合物（三フッ化ホウ素として 0.25 重量%含有）を用いたほかは同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着を行ったところ、13.1 g/100g-フッ化リチウムの吸着量で完全に三フッ化ホウ素を分離除去することができた。

更に 270℃の高温で処理することにより、吸着された三フッ化ホウ素の 93%を回収した。

上記 C₉芳香族混合物中のオレフィン成分とは、ナフサ、ブタン等の石油系軽質炭化水素の熱分解や接触分解の際に副生する、炭素数 9 の α -メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン等の芳香族オレフィンの混合物である。

<実施例 7>

実施例 1 において、三フッ化ホウ素エーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液の代わりに、C₄混合物中のオレフィン成分を三フッ化ホウ素エチルアルコール錯体触媒により重合して得られた反応混合物（三フッ化ホウ素 0.25 重量

%)を用いたほかは同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着を行い、
1 3.1 g/100g-フッ化リチウムの吸着量で完全に三フッ化ホウ素を吸着除去する
ことができた。

更に270℃の高温で処理することにより、吸着された三フッ化ホウ素の96
5 %が回収された。

上記C₄混合物とは、イソブテンを含有するC₄ラフィネート（エチレンクラ
ッカーからのブタジエン抽出残）であり、その組成は以下の通りである（重量
%）。

| | | |
|----|-----------|-------|
| | イソブテン | 50.9 |
| 10 | ブテン-1 | 23.2 |
| | シスブテン-2 | 2.8 |
| | トランスブテン-2 | 6.4 |
| | イソブタン | 5.4 |
| | n-ブタン | 11.3 |
| 15 | 計 | 100.0 |

<実施例8>

（三フッ化ホウ素の吸着除去）

実施例1で使用したフッ化リチウム18.00g（694mmol）を、実施例2
で使用したステンレス鋼製管型容器に充填した。上記の管を25℃の恒温に維持
20 し、実施例6に記載したC₉芳香族混合物中のオレフィン成分の重合時に排出さ
れる遊離の未反応三フッ化ホウ素ガス（三フッ化ホウ素濃度700～900体積
ppm）を30リットル/hr（三フッ化ホウ素の平均流量として73mg/hr）の流
量で管内に流通させた。出口流体中の三フッ化ホウ素濃度は零であり、三フッ化
ホウ素が完全に吸着除去されていることを確認した。

25 更に吸着操作を継続し、上記排出ガスの供給を開始してから32時間後に、出
口流体中から微量の三フッ化ホウ素の検出が確認された時点で供給を停止した。
排出ガスの供給を停止した後、充填管内に窒素を供給して吸着剤に付着した有機
媒体を乾燥除去した後、充填管の重量を測定した。あらかじめ測定した三フッ化
ホウ素溶液供給前の重量との差を求めた結果、充填したフッ化リチウム中に吸着

保持された三フッ化ホウ素の量は 13.0 g/100g-フッ化リチウムであった。

このようにして得られた吸着物に対して、前記実施例 2 と同様の手順で加熱脱着の処理を行ったところ、吸着された三フッ化ホウ素の 97% が回収された。

<比較例 1>

- 5 アクリロニトリルの 5 重量%トルエン溶液に、重合開始剤としてアクリロニトリルに対し 1 重量%の tert-ブチルパーオキシドおよび 0.5 重量%のチオユリアを溶解し、得られた溶液を、あらかじめ 150℃で乾燥した 60~80 メッシュの活性炭に含浸させ、窒素気流中において 100℃で 2 時間加熱して重合を行った。加熱終了後、沸点まで加熱したトルエンにより洗浄し、アクリロニトリル
- 10 の未反応物および低重合物を除去した。

実施例 1 におけるフッ化リチウムの代わりに、上記で得たアクリロニトリル重合物を担持した同重量の活性炭を充填したほかは、同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。

- 15 三フッ化ホウ素の吸着量を求めたところ、2.6 g/100g-活性炭であり、吸着効率の低いことが確認された。

<比較例 2>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

- 20 実施例 1 において、フッ化リチウムの代わりに、同モル量の粉末状フッ化カリウム 4.29 g (投入した三フッ化ホウ素の 20 倍モル相当量) を添加したほかは、同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。その結果、三フッ化ホウ素は 0.9 g/100g-フッ化カリウムの割合で吸着されており、吸着効率の低いことを確認した。

(加熱脱着)

- 25 実施例 1 と同様にして、三フッ化ホウ素を一部吸着保持したフッ化カリウム吸着剤について加熱脱着を行った。加熱温度を当初 270℃に維持したが、出口から三フッ化ホウ素による白煙はほとんど認められなかった。

そこで、加熱温度を徐々に上昇させたところ、約 700℃付近の高温に達したときに出口から白煙が検出された。

<比較例 3>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

実施例 1 において、フッ化リチウムの代わりに、同重量のシリカゲル 1.91 g を添加したほかは、実施例 1 と同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。その結果、三フッ化ホウ素を 5.1 g/100g-シリカゲルの割合で吸着したが、有機相中に遊離した三フッ化ホウ素錯体が検出され、吸着効率の低いことが確認された。更に、吸着時に、有機相の気相部において HF ガスが遊離していることを確認した。

また、三フッ化ホウ素を吸着保持したと思われるシリカゲル吸着剤について、光電子分光 (E S C A) 分析を行ったところ、吸着剤中にはフッ素とホウ素が原子モル比 2 : 1 で存在しており、三フッ化ホウ素の形態が保持されていないことが確認された。

これらは、吸着時にシリカゲル中のシラノール基 ($-\text{SiOH}$) が三フッ化ホウ素と反応して、 $-\text{SiOBF}_2$ 基と遊離の HF ガスに分解したためと考えられ、再利用可能な三フッ化ホウ素の回収は困難であることを確認した。

＜実施例 9＞

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

窒素気流下で、攪拌子付きの三角フラスコ内に、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液 (三フッ化ホウ素として 0.25 重量 %) 100 g を仕込み、25℃の恒温で攪拌を維持した状態で、吸着剤として市販特級試薬のフッ化カルシウム (純度 98% 以上、キシダ化学 (株) 製) 1.15 g (三フッ化ホウ素の 4 倍モル相当量) を添加して、窒素気流下で 30 分間攪拌を行った。

攪拌を停止して分散液を静置することにより、吸着剤と有機液体相とを比重差によって 2 相に分離させ、有機相をデカンテーションにより別容器内に分取した。上記有機相に塩化カルシウム水溶液を加えて、前記式 [1.2] の反応を用いる分析法により有機相内に残留する三フッ化ホウ素濃度を測定したところ、残留する三フッ化ホウ素濃度は零であり、三フッ化ホウ素が完全に吸着除去されていることが確認された。

次に、吸着剤をろ別し、減圧下で乾燥して重量変化を確かめた。三フッ化ホウ

素を吸着する前の重量との差を求めた結果、添加したフッ化カルシウム中に吸着保持された三フッ化ホウ素の量は $21.7 \text{ g}/100\text{g}$ -フッ化カルシウムであることが判明した。

5 更に、デカンテーションにより分離した有機相について、ガスクロマトグラフィーにより組成分析を行ったところ、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート錯体の投入量に相当するジエチルエーテルが全量、有機相に移動していることが確認された。

また、三フッ化ホウ素を吸着保持したフッ化カルシウム吸着剤を乾燥して、X線回折分析を行ったところ、フッ化カルシウム (CaF_2) およびテトラフルオロホウ酸カルシウム塩 ($\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$) の二種類の結晶構造が確認された。

(加熱脱着)

15 三フッ化ホウ素を吸着保持したフッ化カルシウム吸着剤をステンレス鋼製管型容器に充填し、 $1 \text{ ml}/\text{分}$ (標準状態) の流量で窒素を供給し、供給窒素の加熱を開始して温度を 270°C に維持した。出口から流出する窒素は、予め冷却したジエチルエーテル溶液中に導入した。

この状態で、出口からの窒素を観察し、三フッ化ホウ素による白煙が認められなくなるまで加熱した窒素の導入を続けた。その後、冷却して残存する吸着剤粉体の重量を秤量したところ、三フッ化ホウ素の残存量は零であり、吸着された三フッ化ホウ素の 100% が脱着したことが確認された。更に、残存粉体について
20 吸着時と同様にX線回折分析を行ったところ、フッ化カルシウムの結晶構造のみが観察され、元の形態に回復していることが確認された。

また、加熱による脱着ガスを吸収したジエチルエーテル溶液に塩化カルシウム水溶液を加えて、前記2段の中和滴定を行い、フッ素とホウ素の含有量を調べた。得られた値からフッ素とホウ素の原子モル比を算出し、同時に残留する三フッ化
25 ホウ素量を決定したところ、フッ素とホウ素の原子モル比が $3:1$ である三フッ化ホウ素の形態が確認され、ジエチルエーテル溶液中に存在する三フッ化ホウ素量は 0.24 g であることが判明した。その結果、吸着時に仕込んだ三フッ化ホウ素の 96% 相当量が再利用可能な三フッ化ホウ素の形態で回収できることを確認することができた。

以上の結果を表 2 に示す。

<実施例 10>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

実施例 9 で使用したフッ化カルシウム 18.00 g (231 mmol) を、直径
5 20 mm、長さ 200 mm のステンレス鋼製管型容器に充填した。上記の管を温
度 25℃ の恒温に維持し、実施例 9 と同様に三フッ化ホウ素ジエチルエーテラ
ートをヘキサン中へ分散させた分散液 (三フッ化ホウ素として 0.25 重量%) を
10 ml/hr (三フッ化ホウ素として 16.5 mg/hr) の一定速度で供給した。出口
流体中の三フッ化ホウ素濃度は零であり、三フッ化ホウ素が完全に吸着除去され
10 ていることを確認した。

更に吸着操作を継続し、上記分散溶液の供給を開始してから 240 時間後に、
出口流体中から微量の三フッ化ホウ素の検出が確認された時点で分散溶液の供給
を停止した。分散溶液の供給を停止した後、充填管内に窒素を供給して吸着剤に
付着した有機媒体を乾燥した後、充填管の重量を測定した。あらかじめ測定した
15 三フッ化ホウ素溶液供給前の重量との差を求めた結果、充填したフッ化カルシウ
ム中に吸着保持された三フッ化ホウ素の量は 22.0 g/100g-フッ化カルシウムで
あった。

また、風乾した三フッ化ホウ素を吸着保持した吸着剤の X 線回折分析を行った
ところ、実施例 9 と同様にフッ化カルシウムおよびテトラフルオロホウ酸カルシ
20 ウム塩の二種の結晶構造が確認された。

(加熱脱着)

上記のようにして三フッ化ホウ素を吸着したフッ化カルシウムの充填管に、1
ml/分 (標準状態) の流量で窒素を供給し、充填管の加熱を開始して温度を
270℃ に維持した。出口から流出する窒素は、予め冷却したジエチルエーテル
25 中に導入した。

この状態で、出口からの窒素を観察し、三フッ化ホウ素による白煙がほとんど
認められなくなるまで充填管の加熱と窒素導入を続けた。その後、冷却して充填
管の重量を秤量したところ、三フッ化ホウ素の残存量は 0.1 g/100g-フッ化カル
シウムであり、吸着された三フッ化ホウ素の 99.5% が脱着したことが確認さ

れた。

更に、加熱による脱着ガスを吸収したジエチルエーテル溶液に塩化カルシウム水溶液を加えて、実施例 9 と同様に、フッ素とホウ素の含有量を調べたところ、三フッ化ホウ素の形態であること、およびジエチルエーテル溶液中に存在する三
5 フッ化ホウ素量は 3.76 g であることが確認された。上記の結果、吸着時に仕込んだ三フッ化ホウ素の 95% 相当量が再利用可能な三フッ化ホウ素の形態で回収できることを確認することができた。

<実施例 11>

実施例 9 において使用した三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートを、三フッ化
10 ホウ素フェノラート錯体に変更してヘキサン中へ分散させた分散液（三フッ化ホウ素として 0.25 重量%）を用いたほかは、実施例 9 と同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着の実験を行った。結果を表 2 に示す。

<実施例 12>

実施例 9 において使用した三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートを、三フッ化
15 ホウ素エチルアルコール錯体に変更してヘキサン中へ分散させた分散液（三フッ化ホウ素として 0.25 重量%）を用いたほかは、実施例 9 と同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着の実験を行った。結果を表 2 に示す。

<実施例 13>

実施例 9 において、加熱脱着の温度条件のみを 270℃ から 400℃ に変更し
20 て、フッ化ホウ素の吸着および脱着を行った結果を表 2 に示す。

表 2

| | BF ₃ の 投入量 (g) | BF ₃ 吸着量 (g/100g- CaF ₂) | BF ₃ の 加熱脱着量 (g) | BF ₃ の 再利用率 (%) |
|--------|---------------------------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| 実施例 9 | 0.250 | 21.7 | 0.240 | 96 |
| 実施例 11 | 0.250 | 21.7 | 0.231 | 92 |
| 実施例 12 | 0.250 | 21.7 | 0.235 | 94 |
| 実施例 13 | 0.250 | 21.7 | 0.245 | 98 |

上記、実施例 11～13 について、三フッ化ホウ素を吸着保持した吸着剤の X

線回折分析を行ったところ、実施例 9 と同様に、フッ化カルシウムおよびテトラフルオロホウ酸カルシウム塩の二種の結晶構造が確認された。また、吸着塩を加熱した際に脱着するガスはすべて三フッ化ホウ素の形態を保持していることを確認した。

5 <実施例 1 4>

実施例 9 において、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液の代わりに、C₉芳香族混合物中のオレフィン成分を三フッ化ホウ素フェノール錯体触媒により重合して得られた反応混合物（三フッ化ホウ素として 0.25 重量%含有）を用いたほかは同様にして三フッ化ホウ素の吸着および
10 脱着を行ったところ、21.7 g/100g-フッ化カルシウムの吸着量で完全に三フッ化ホウ素を分離除去することができた。

更に 270℃の高温で処理することにより、吸着された三フッ化ホウ素の 93 %を回収した。

上記 C₉芳香族混合物中のオレフィン成分とは、ナフサ、ブタン等の石油系軽
15 質炭化水素の熱分解や接触分解の際に副生する、炭素数 9 の α -メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン等の芳香族オレフィンの混合物である。

<実施例 1 5>

実施例 9 において、三フッ化ホウ素エーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液の代わりに、C₄混合物中のオレフィン成分を三フッ化ホウ素エチルアルコール錯体触媒により重合して得られた反応混合物（三フッ化ホウ素 0.25 重量
20 %）を用いたほかは同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着を行い、21.7 g/100g-フッ化カルシウムの吸着量で完全に三フッ化ホウ素を吸着除去することができた。

更に 270℃の高温で処理することにより、吸着された三フッ化ホウ素の 96
25 %が回収された。

上記 C₄混合物とは、イソブテンを含有する C₄ラフィネート（エチレンクラッカーからのブタジエン抽出残）であり、その組成は実施例 7 に示した通りである。

<実施例 1 6>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

実施例 9 で使用したフッ化カルシウム 18.0 g (231 mmol) を、ステンレス鋼製管型容器に充填した。上記の管を温度 25℃ の恒温に維持し、実施例 14 に記載した C₉ 芳香族混合物中のオレフィン成分の重合時に排出される遊離の未反応三フッ化ホウ素ガス (三フッ化ホウ素濃度 700 ~ 900 体積 ppm) を
5 30 リットル/hr (三フッ化ホウ素の平均流量 73 mg/hr) の流量で管内に流通させた。出口流体中の三フッ化ホウ素濃度は零であり、三フッ化ホウ素が完全に吸着除去されていることを確認した。

更に吸着操作を継続し、上記排出ガスの供給を開始してから 53 時間後に、出口流体中から微量の三フッ化ホウ素の検出が確認された時点で供給を停止した。
10 排出ガスの供給を停止した後、充填管内に窒素を供給して吸着剤に付着した有機媒体を乾燥除去した後、充填管の重量を測定した。あらかじめ測定した三フッ化ホウ素溶液供給前の重量との差を求めた結果、充填したフッ化カルシウム中に吸着保持された三フッ化ホウ素の量は 21.5 g/100g-フッ化カルシウムであった。
15 このようにして得られた吸着物に対して、前記実施例 2 と同様の手順で加熱脱着の処理を行ったところ、吸着された三フッ化ホウ素の 96% が回収された。

<比較例 4>

実施例 9 におけるフッ化カルシウムの代わりに、比較例 1 で得たアクリロニトリル重合物を担持した活性炭の同重量を充填したほかは、同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。
20

三フッ化ホウ素の吸着量を求めたところ 2.6 g/100g-活性炭であり、吸着効率の低いことが確認された。

<比較例 5>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

25 実施例 9 において、フッ化カルシウムの代わりに、同モル量の粉末状フッ化カリウム 0.86 g (投入した三フッ化ホウ素の 4 倍モル相当量) を添加したほかは、同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。その結果、4.7 g/100g-フッ化カリウムの割合で吸着されており、吸着効率の低いことを確認した。

(加熱脱着)

実施例 9 と同様にして、三フッ化ホウ素を一部吸着保持したフッ化カリウム吸着剤について加熱脱着を行った。加熱温度を当初 270℃に維持したが、出口から三フッ化ホウ素による白煙はほとんど認められなかった。

- そこで、加熱温度を徐々に上昇させたところ、約 700℃付近の高温に達したときに出口から白煙が検出された。

<比較例 6>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

- 実施例 9 において、フッ化カルシウムの代わりに、同重量のシリカゲル 1.15 g を添加したほかは、実施例 9 と同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。その結果、8.5 g/100g-シリカゲルの割合で吸着したが、有機相中に遊離した三フッ化ホウ素錯体が検出され、吸着効率の低いことが確認された。更に、吸着時に、有機相の気相部において HF ガスが遊離していることを確認した。

- また、三フッ化ホウ素を吸着保持したと思われるシリカゲル吸着剤について、光電子分光 (ESCA) 分析を行ったところ、吸着剤中にはフッ素とホウ素が原子モル比 2 : 1 で存在しており、三フッ化ホウ素の形態が保持されていないことが確認された。

- すなわち、吸着時にシリカゲル中のシラノール基 ($-\text{SiOH}$) が三フッ化ホウ素と反応して、 $-\text{SiOBF}_2$ 基と遊離の HF ガスに分解したためと考えられ、再利用可能な三フッ化ホウ素の回収は困難であることを確認した。

20 <実施例 17>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

- 窒素気流下で、攪拌子付きの三角フラスコに、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液 (三フッ化ホウ素として 0.25 重量%) 100 g を仕込み、50℃の恒温で攪拌を維持した状態で、吸着剤として市販特級試薬のフッ化ストロンチウム (純度 99% 以上、添川理化学(株)製) 2.32 g (三フッ化ホウ素の 5 倍モル相当量) を添加して、窒素気流下で 30 分間攪拌を行った。

攪拌を停止して分散液を静置することにより、吸着剤と有機液体相とを比重差によって 2 相に分離し、有機相をデカンテーションにより別容器に分取した。上

記有機相に塩化カルシウム水溶液を加えて、前記式〔12〕の反応を用いる分析法により有機相内に残留する三フッ化ホウ素濃度を測定したところ、残留する三フッ化ホウ素濃度は零であり、三フッ化ホウ素が完全に吸着除去されていることが確認された。

- 5 次に、吸着剤をろ別し、減圧下で乾燥して重量変化を確かめた。三フッ化ホウ素を吸着する前の重量との差を求めた結果、添加したフッ化ストロンチウム中に吸着保持された三フッ化ホウ素の量は10.8g/100g-フッ化ストロンチウムであることが判明した。

- 10 さらに、デカンテーションにより分離した有機相について、ガスクロマトグラフィーにより組成分析を行ったところ、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート錯体の投入量に相当するジエチルエーテルが全量、有機相に移動していることが確認された。

- 15 また、三フッ化ホウ素を吸着保持したフッ化ストロンチウム吸着剤を乾燥してX線回折分析を行ったところ、フッ化ストロンチウム (SrF_2) およびテトラフルオロホウ酸ストロンチウム塩 ($\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$) の二種類の結晶構造が確認された。
(加熱脱着)

- 20 三フッ化ホウ素を吸着保持したフッ化ストロンチウム吸着剤をステンレス鋼製管型容器に充填し、1ml/分(標準状態)の流量で窒素を供給し、供給窒素の加熱を開始して温度を300℃に維持した。出口から流出する窒素は、予め冷却したジエチルエーテル溶液中に導入した。

- 25 この状態で、出口からの窒素を観察し、三フッ化ホウ素による白煙が認められなくなるまで加熱した窒素の導入を続けた。その後、冷却して残存する吸着剤粉体の重量を秤量したところ、三フッ化ホウ素の残存量は零であり、吸着された三フッ化ホウ素の100%が脱着したことが確認された。更に、残存粉体について吸着時と同様にX線回折分析を行ったところ、フッ化ストロンチウムの結晶構造のみが観察され、元の形態に復元していることが確認された。

また、加熱による脱着ガスを吸収したジエチルエーテル溶液に塩化カルシウム水溶液を加えて、前記2段の中和滴定を行い、フッ素とホウ素の含有量を調べた。得られた値からフッ素とホウ素の原子モル比を算出し、同時に存在する三フッ化

ホウ素の量を決定したところ、フッ素とホウ素の原子モル比は3 : 1であって三フッ化ホウ素の形態が確認され、ジエチルエーテル溶液中に存在する三フッ化ホウ素量は0.238 gであることが判明した。その結果、吸着時に仕込んだ三フッ化ホウ素の95%相当量が再利用可能な三フッ化ホウ素の形態で回収できることを確認することができた。

以上の結果を表3に示す。

<実施例18>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

実施例17で使用したフッ化ストロンチウム18.00 g (143 mmol) を、直径20 mm、長さ200 mmのステンレス鋼製管型容器に充填した。上記の管を50℃の恒温に維持し、実施例17と同様に三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液(三フッ化ホウ素として0.25重量%)を10 ml/hr (三フッ化ホウ素として16.5 mg/hr)の一定流量で供給した。出口流体中の三フッ化ホウ素濃度は零であり、三フッ化ホウ素が完全に吸着除去されていることを確認した。

更に吸着操作を継続し、上記分散溶液の供給を開始してから116時間後に、出口流体中から微量の三フッ化ホウ素の検出が確認された時点で分散溶液の供給を停止した。分散溶液の供給を停止した後、充填管内に窒素を供給して吸着剤に付着した有機媒体を乾燥した後、充填管の重量を測定した。あらかじめ測定した三フッ化ホウ素溶液供給前の重量との差を求めた結果、充填したフッ化ストロンチウム中に吸着保持された三フッ化ホウ素の量は10.6 g/100g-フッ化ストロンチウムであった。

また、風乾した三フッ化ホウ素を吸着保持した吸着剤のX線回折分析を行ったところ、実施例17と同様にフッ化ストロンチウムおよびテトラフルオロホウ酸ストロンチウム塩の二種の結晶構造が確認された。

(加熱脱着)

上記のようにして三フッ化ホウ素を吸着したフッ化ストロンチウムの充填管に、1 ml/分(標準状態)の流量で窒素を供給し、充填管の加熱を開始して温度を300℃に維持した。出口から流出する窒素は、予め冷却したジエチルエーテル

中に導入した。

この状態で、出口からの窒素を観察し、三フッ化ホウ素による白煙がほとんど認められなくなるまで充填管の加熱と窒素導入を続けた。その後、冷却して充填管の重量を秤量したところ、三フッ化ホウ素の残存量は0.1 g/100g-フッ化ストロンチウムであり、吸着された三フッ化ホウ素の99%が脱着したことが確認された。

更に、加熱による脱着ガスを吸収したジエチルエーテル溶液に塩化カルシウム水溶液を加えて、実施例17と同様に、フッ素とホウ素の含有量を調べたところ、三フッ化ホウ素の形態であること、およびジエチルエーテル溶液中に存在する三フッ化ホウ素の量は1.90 gであることが確認された。その結果、吸着時に仕込んだ三フッ化ホウ素の99%相当量が再利用可能な三フッ化ホウ素の形態で回収できることを確認することができた。

<実施例19>

実施例17において使用した三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートを、三フッ化ホウ素フェノラート錯体に変更してヘキサン中へ分散させた分散液（三フッ化ホウ素として0.25重量%）を用いたほかは、実施例17と同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着の実験を行った。結果を表3に示す。

<実施例20>

実施例17において使用した三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートを、三フッ化ホウ素エチルアルコール錯体に変更してヘキサン中へ分散させた分散液（三フッ化ホウ素として0.25重量%）を用いたほかは、実施例17と同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着の実験を行った。結果を表3に示す。

<実施例21>

実施例17において、加熱脱着の温度条件のみを300℃から400℃に変更して、フッ化ホウ素の吸着および脱着を行った結果を表3に示す。

表 3

| | BF ₃ の 投入量 (g) | BF ₃ 吸着量 (g/100g- SrF ₂) | BF ₃ の 加熱吸着量 (g) | BF ₃ の 再利用率 (%) |
|-------|---------------------------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| 実施例17 | 0.250 | 10.8 | 0.238 | 95 |
| 実施例19 | 0.250 | 10.8 | 0.230 | 92 |
| 実施例20 | 0.250 | 10.8 | 0.236 | 94 |
| 実施例21 | 0.250 | 10.8 | 0.238 | 95 |

上記実施例19～21について、三フッ化ホウ素を吸着保持した吸着剤のX線回折分析を行ったところ、実施例17の場合と同様に、フッ化ストロンチウムおよびテトラフルオロホウ酸ストロンチウム塩の二種の結晶構造が確認された。また、吸着塩を加熱した際に脱着するガスはすべて三フッ化ホウ素の形態を保持していることを確認した。

<実施例22>

実施例17において、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液の代わりに、C₉芳香族混合物中のオレフィン成分を三フッ化ホウ素フェノール錯体触媒により重合して得られた反応混合物（三フッ化ホウ素として0.25重量%含有）を用いたほかは同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着を行ったところ、10.7g/100g-フッ化ストロンチウムの吸着量で完全に三フッ化ホウ素を分離除去することができた。

更に300℃の高温で処理することにより、吸着された三フッ化ホウ素の93%を回収した。

上記C₉芳香族混合物中のオレフィン成分とは、ナフサ、ブタン等の石油系軽質炭化水素の熱分解や接触分解の際に副生する、炭素数9のα-メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン等の芳香族オレフィンの混合物である。

<実施例23>

実施例17において、三フッ化ホウ素エーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液の代わりに、C₄混合物中のオレフィン成分を三フッ化ホウ素エチルアルコール錯体触媒により重合して得られた反応混合物（三フッ化ホウ素0.25重

量%)を用いたほかは同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着を行い、
10.8 g/100g-フッ化ストロンチウムの吸着量で完全に三フッ化ホウ素を吸着除去することができた。

更に300℃の高温で処理することにより、吸着された三フッ化ホウ素の96
5 %が回収された。

上記C₄混合物とは、イソブテンを含有するC₄ラフィネート（エチレンクラッカーからのブタジエン抽出残）であり、その組成は実施例7に示した通りである。

<実施例24>

10 (三フッ化ホウ素の吸着除去)

実施例17で使用したフッ化ストロンチウム18.00 g (143 mmol)を、
実施例18で使用したステンレス鋼製管型容器に充填した。上記の管を50℃の
恒温に維持し、実施例22に記載したC₉芳香族混合物中のオレフィン成分の重
合時に排出される遊離の未反応三フッ化ホウ素ガス（三フッ化ホウ素濃度700
15 ~900体積 ppm）を30リットル/hr（三フッ化ホウ素の平均流量として73
mg/hr）の流量で管内に流通させた。出口流体中の三フッ化ホウ素濃度は零であ
り、三フッ化ホウ素が完全に吸着除去されていることを確認した。

更に吸着操作を継続し、上記排出ガスの供給を開始してから26時間後に、出
口流体中から微量の三フッ化ホウ素の検出が確認された時点で供給を停止した。
20 排出ガスの供給を停止した後、充填管内に窒素を供給して吸着剤に付着した有機
媒体を乾燥除去した後、充填管の重量を測定した。あらかじめ測定した三フッ化
ホウ素溶液供給前の重量との差を求めた結果、充填したフッ化ストロンチウム中
に吸着保持された三フッ化ホウ素の量は10.5 g/100g-フッ化ストロンチウムで
あった。

25 このようにして得られた吸着物に対して、前記実施例18と同様の手順で加熱
脱着の処理を行ったところ、吸着された三フッ化ホウ素の97%が回収された。

<比較例7>

実施例17におけるフッ化ストロンチウムの代わりに、比較例1で得たアクリ
ロニトリル重合物を担持した同重量の活性炭を充填したほかは、同様にして三フ

ッ化ホウ素の吸着を行った。

三フッ化ホウ素の吸着量を求めたところ 2.6 g/100g-活性炭であり、吸着効率の低いことが確認された。

<比較例 8>

5 (三フッ化ホウ素の吸着除去)

実施例 17において、フッ化ストロンチウムの代わりに、同モル量の粉末状フッ化カリウム 1.07 g (投入した三フッ化ホウ素の 5 倍モル相当量) を添加したほかは、同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。その結果、三フッ化ホウ素は 3.8 g/100g-フッ化カリウムの割合で吸着されており、吸着効率の低いことを確認した。

10 (加熱脱着)

実施例 17と同様にして、三フッ化ホウ素を一部吸着保持したフッ化カリウム吸着剤について加熱脱着を行った。加熱温度を当初 300℃に維持したが、出口から三フッ化ホウ素による白煙はほとんど認められなかった。

15 そこで、加熱温度を徐々に上昇させたところ、約 700℃付近の高温に達したときに出口から白煙が検出された。

<比較例 9>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

20 実施例 17において、フッ化ストロンチウムの代わりに、同重量のシリカゲル 2.32 g を添加したほかは、実施例 17と同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。その結果、三フッ化ホウ素を 4.2 g/100g-シリカゲルの割合で吸着したが、有機相中に遊離した三フッ化ホウ素錯体が検出され、吸着効率の低いことが確認された。更に、吸着時に、有機相の気相部において HF ガスが遊離していることを確認した。

25 また、三フッ化ホウ素を吸着保持したと思われるシリカゲル吸着剤について、光電子分光 (ESCA) 分析を行ったところ、吸着剤中にはフッ素とホウ素が原子モル比 2 : 1 で存在しており、三フッ化ホウ素の形態が保持されていないことが確認された。

これらは、吸着時にシリカゲル中のシラノール基 (-SiOH) が三フッ化ホウ

素と反応して、 $-\text{SiOBF}_2$ 基と遊離のHFガスに分解したためと考えられ、再利用可能な三フッ化ホウ素の回収は困難であることを確認した。

<実施例 25>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

- 5 窒素気流下で、撹拌子付きの三角フラスコに、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液（三フッ化ホウ素として0.25重量%）100gを仕込み、50℃の恒温で撹拌を維持した状態で、市販特級試薬のフッ化バリウム（純度99%以上、添川理化学(株)製）3.23g（三フッ化ホウ素の5倍モル相当量）を添加して、窒素気流下で30分間撹拌を行った。
- 10 撹拌を停止して分散液を静置することにより、吸着剤と有機液体相とを比重差によって2相に分離し、有機相をデカンテーションにより別容器に分取した。上記有機相に塩化カルシウム水溶液を加えて、前記式〔12〕の反応を用いる分析法により有機相内に残留する三フッ化ホウ素濃度を測定したところ、残留する三フッ化ホウ素濃度は零であり、三フッ化ホウ素が完全に吸着除去されていること
- 15 が確認された。

次に、吸着剤をろ別し、減圧下で乾燥して重量変化を確かめた。三フッ化ホウ素を吸着する前の重量との差を求めた結果、添加したフッ化バリウム中に吸着保持された三フッ化ホウ素の量は7.7g/100g-フッ化バリウムであることが判明した。

- 20 更に、デカンテーションにより分離した有機相について、ガスクロマトグラフィーにより組成分析を行ったところ、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート錯体の投入量に相当するジエチルエーテルが全量、有機相に移動していることが確認された。

- また、三フッ化ホウ素を吸着保持したフッ化バリウム吸着剤を乾燥してX線回折分析を行ったところ、フッ化バリウム(BaF_2)およびテトラフルオロホウ酸バリウム塩($\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$)の二種類の結晶構造が確認された。
- 25

(加熱脱着)

三フッ化ホウ素を吸着保持したフッ化バリウム吸着剤をステンレス鋼製管型容器に充填し、1ml/分（標準状態）の流量で窒素を供給し、供給窒素の加熱を開

始して温度を300℃に維持した。出口から流出する窒素は、予め冷却したジエチルエーテル溶液中に導入した。

この状態で、出口からの窒素を観察し、三フッ化ホウ素による白煙が認められなくなるまで加熱した窒素の導入を続けた。その後、冷却して残存する吸着剤粉体の重量を秤量したところ、三フッ化ホウ素の残存量は零であり、吸着された三フッ化ホウ素の100%が脱着したことが確認された。更に、残存粉体について吸着時と同様にX線回折分析を行ったところ、フッ化バリウムの結晶構造のみが観察され、元の形態に復元していることが確認された。

また、加熱による脱着ガスを吸収したジエチルエーテル溶液に塩化カルシウム水溶液を加えて、前記2段の中和滴定を行い、フッ素とホウ素の含有量を調べた。得られた値からフッ素とホウ素の原子モル比を算出し、同時に存在する三フッ化ホウ素の量を決定したところ、フッ素とホウ素の原子モル比は3:1であって三フッ化ホウ素の形態が確認され、ジエチルエーテル溶液中に存在する三フッ化ホウ素量は0.240gであることが判明した。その結果、吸着時に仕込んだ三フッ化ホウ素の96%相当量が再利用可能な三フッ化ホウ素の形態で回収できることを確認することができた。

以上の結果を表4に示す。

<実施例26>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

実施例25で使用したフッ化バリウム18.00g(103mmol)を、直径20mm、長さ200mmのステンレス鋼製管型容器に充填した。上記の管を50℃の恒温に維持し、実施例25と同様に三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液(三フッ化ホウ素として0.25重量%)を10ml/hr(三フッ化ホウ素として16.5mg/hr)の一定流量で供給した。出口流体中の三フッ化ホウ素濃度は零であり、三フッ化ホウ素が完全に吸着除去されていることを確認した。

更に吸着操作を継続し、上記分散溶液の供給を開始してから84時間後に、出口流体中から微量の三フッ化ホウ素の検出が確認された時点で分散溶液の供給を停止した。分散溶液の供給を停止した後、充填管内に窒素を供給して吸着剤に付

着した有機媒体を乾燥した後、充填管の重量を測定した。あらかじめ測定した三フッ化ホウ素溶液供給前の重量との差を求めた結果、充填したフッ化バリウム中に吸着保持された三フッ化ホウ素の量は7.7 g/100g-フッ化バリウムであった。

5 また、風乾した三フッ化ホウ素を吸着保持した吸着剤のX線回折分析を行ったところ、実施例25と同様にフッ化バリウムおよびテトラフルオロホウ酸バリウム塩の二種の結晶構造が確認された。

(加熱脱着)

上記のようにして三フッ化ホウ素を吸着したフッ化バリウムの充填管に、1 ml/分(標準状態)の流量で窒素を供給し、充填管の加熱を開始して温度を
10 300℃に維持した。出口から流出する窒素は、予め冷却したジエチルエーテル中に導入した。

この状態で、出口からの窒素を観察し、三フッ化ホウ素による白煙がほとんど認められなくなるまで充填管の加熱と窒素導入を続けた。その後、冷却して充填管の重量を秤量したところ、三フッ化ホウ素の残存量は0.1 g/100g-フッ化バリウムであり、吸着された三フッ化ホウ素の99%が脱着したことが確認された。
15

更に、加熱による脱着ガスを吸収したジエチルエーテル溶液に塩化カルシウム水溶液を加えて、実施例25と同様に、フッ素とホウ素の含有量を調べたところ、三フッ化ホウ素の形態であること、およびジエチルエーテル溶液中に存在する三フッ化ホウ素の量は1.330 gであることが確認された。その結果、吸着時に
20 仕込んだ三フッ化ホウ素の96%相当量が再利用可能な三フッ化ホウ素の形態で回収できることを確認することができた。

<実施例27>

実施例25において使用した三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートを、三フッ化ホウ素フェノラート錯体に変更してヘキサン中へ分散させた分散液(三フッ化
25 ホウ素として0.25重量%)を用いたほかは、実施例25と同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着の実験を行った。結果を表4に示す。

<実施例28>

実施例25において使用した三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートを、三フッ化ホウ素エチルアルコール錯体に変更してヘキサン中へ分散させた分散液(三フ

三フッ化ホウ素として0.25重量%)を用いたほかは、実施例25と同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着の実験を行った。結果を表4に示す。

<実施例29>

実施例25において、加熱脱着の温度条件のみを300℃から400℃に変更して、三フッ化ホウ素の吸着および脱着を行った結果を表4に示す。

表 4

| | BF ₃ の 投入量 (g) | BF ₃ 吸着量 (g/100g- BaF ₂) | BF ₃ の 加熱脱着量 (g) | BF ₃ の 再利用率 (%) |
|-------|---------------------------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| 実施例25 | 0.250 | 7.7 | 0.240 | 96 |
| 実施例27 | 0.250 | 7.7 | 0.233 | 93 |
| 実施例28 | 0.250 | 7.7 | 0.236 | 94 |
| 実施例29 | 0.250 | 7.7 | 0.241 | 96 |

上記実施例27～29について、三フッ化ホウ素を吸着保持した吸着剤のX線回折分析を行ったところ、実施例25の場合と同様に、三フッ化バリウムおよびテトラフルオロホウ酸バリウム塩の二種の結晶構造が確認された。また、吸着塩を加熱した際に脱着するガスはすべて三フッ化ホウ素の形態を保持していることを確認した。

<実施例30>

実施例25において、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液の代わりに、C₉芳香族混合物中のオレフィン成分を三フッ化ホウ素フェノール錯体触媒により重合して得られた反応混合物（三フッ化ホウ素として0.25重量%含有）を用いたほかは同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着を行ったところ、7.7g/100g-三フッ化バリウムの吸着量で完全に三フッ化ホウ素を分離除去することができた。

更に300℃の高温で処理することにより、吸着された三フッ化ホウ素の95%を回収した。

上記C₉芳香族混合物中のオレフィン成分とは、ナフサ、ブタン等の石油系軽質炭化水素の熱分解や接触分解の際に副生する、炭素数9のα-メチルスチレン、

ビニルトルエン、インデン等の芳香族オレフィンの混合物である。

<実施例 3 1>

実施例 2 5 において、三フッ化ホウ素エーテラートをヘキサン中へ分散させた分散液の代わりに、C₄混合物中のオレフィン成分を三フッ化ホウ素エチルアルコール錯体触媒により重合して得られた反応混合物（三フッ化ホウ素 0.25 重量%）を用いたほかは同様にして三フッ化ホウ素の吸着および脱着を行い、7.8 g/100g-フッ化バリウムの吸着量で完全に三フッ化ホウ素を吸着除去することができた。

更に 300℃の高温で処理することにより、吸着された三フッ化ホウ素の 96 %が回収された。

上記 C₄混合物とは、イソブテンを含有する C₄ラフィネート（エチレンクラッカーからのブタジエン抽出残）であり、その組成は実施例 7 に示した通りである。

<実施例 3 2>

15 (三フッ化ホウ素の吸着除去)

実施例 2 5 で使用したフッ化バリウム 18.00 g (103 mmol) を、実施例 2 6 で使用したステンレス鋼製管型容器に充填した。上記の管を 50℃の恒温に維持し、実施例 3 0 に記載した C₉芳香族混合物中のオレフィン成分の重合時に排出される遊離の未反応三フッ化ホウ素ガス（三フッ化ホウ素濃度 700 ~ 900 体積 ppm）を 30 リットル/hr（三フッ化ホウ素の平均流量として 73 mg/hr）の流量で管内に流通させた。出口流体中の三フッ化ホウ素濃度は零であり、三フッ化ホウ素が完全に吸着除去されていることを確認した。

更に吸着操作を継続し、上記排出ガスの供給を開始してから 19 時間後に、出口流体中から微量の三フッ化ホウ素の検出が確認された時点で供給を停止した。排出ガスの供給を停止した後、充填管内に窒素を供給して吸着剤に付着した有機媒体を乾燥除去した後、充填管の重量を測定した。あらかじめ測定した三フッ化ホウ素溶液供給前の重量との差を求めた結果、充填したフッ化バリウム中に吸着保持された三フッ化ホウ素の量は 7.7 g/100g-フッ化バリウムであった。

このようにして得られた吸着物に対して、前記実施例 2 と同様の手順で加熱脱

着の処理を行ったところ、吸着された三フッ化ホウ素の97%が回収された。

<比較例10>

実施例25におけるフッ化バリウムの代わりに、比較例1で得たアクリロニトリル重合物を担持した同重量の活性炭を充填したほかは、同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。

三フッ化ホウ素の吸着量を求めたところ2.6 g/100g-活性炭であり、吸着効率の低いことが確認された。

<比較例11>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

10 実施例25において、フッ化バリウムの代わりに、同重量のシリカゲル3.23 gを添加したほかは、実施例25と同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。その結果、三フッ化ホウ素を3.0 g/100g-シリカゲルの割合で吸着したが、有機相中に遊離した三フッ化ホウ素錯体が検出され、吸着効率の低いことが確認された。更に、吸着時に、有機相の気相部においてHFガスが遊離していることを確認した。

また、三フッ化ホウ素が吸着保持したと思われるシリカゲル吸着剤について、光電子分光(ESCA)分析を行ったところ、吸着剤中にはフッ素とホウ素が原子モル比2:1で存在しており、三フッ化ホウ素の形態が保持されていないことが確認された。

20 これらは、吸着時にシリカゲル中のシラノール基($-\text{SiOH}$)が三フッ化ホウ素と反応して、 $-\text{SiOBF}_2$ 基と遊離のHFガスに分解したためと考えられ、再利用可能な三フッ化ホウ素の回収は困難であることを確認した。

<実施例33>

(ポリイソブチレンの重合反応)

25 窒素気流下で、前記容器内に希釈溶剤として特級試薬イソオクタン100 gを仕込み、容器内を攪拌して -25°C に保ちながら、純イソブテン100 gを供給し、その中へ三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(1:1モル付加物)2.09 gを投入し、30分間激しく攪拌しながら重合反応を行った。

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

重合終了後に、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートが分散された反応混合物に、温度 25℃ の恒温で攪拌を維持した状態で、フッ化カルシウム（純度 98% 以上）4.59 g（三フッ化ホウ素の 4 倍モル相当量）を添加して、30 分間攪拌を行った。

- 5 攪拌を停止して分散液を静置分離すると、吸着剤と反応混合物とが比重差によって 2 相に分離し、反応混合物相を別容器に分取して、前記式〔12〕について説明した分析法により、反応混合物内に残留する三フッ化ホウ素濃度を測定した。残留する三フッ化ホウ素濃度は零であり、三フッ化ホウ素が完全に吸着除去されていることが確認された。更に、反応混合物について、ガスクロマトグラフィー
- 10 分析を実施したところ、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート錯体の投入量に相当するジエチルエーテルが全量検出された。

また、反応混合物について、減圧蒸留によりイソオクタンと軽質分とを留去し、重合反応に関与したイソブテンの転化率および生成したポリイソブテンの収率を求めた。

- 15 次に、吸着剤をろ別し、減圧下で乾燥して重量変化を確認した。フッ化カルシウムへの吸着前の重量との差を求めた結果、添加したフッ化カルシウム中に吸着保持された三フッ化ホウ素の量は 21.7 g/100g-フッ化カルシウムであることが判明した。

- また、乾燥した三フッ化ホウ素が吸着保持されたフッ化カルシウム吸着剤につ
- 20 いて、X線回折分析を実施したところ、フッ化カルシウム (CaF_2) および四フッ化ホウ素カルシウム塩 ($\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$) の二種類の結晶構造が確認された。

（加熱脱着）

- 三フッ化ホウ素が吸着保持されたフッ化カルシウム吸着剤をステンレス鋼製管型容器に充填し、1 ml/分（標準状態）の流量で窒素を供給し、供給窒素の加熱
- 25 を開始して温度を 270℃ に維持した。出口から流出する窒素は、三フッ化ホウ素の吸着後に蒸留によって回収されたジエチルエーテル溶液中に導入した。

この状態で、出口からの窒素を観察し、三フッ化ホウ素による白煙が認められなくなるまで、加熱した窒素の導入を続けた。その後、冷却して残存粉体の重量を秤量したところ、三フッ化ホウ素の残存量は零であり、吸着した三フッ化ホウ

素の100%が脱着したことが確認された。更に、残存粉体について吸着時と同様にX線回折分析を実施したところ、フッ化カルシウム (CaF_2) の結晶構造のみが観察され、元の形態に回復していることが確認された。

また、加熱による脱着ガスを吸収したジエチルエーテル溶液について、前記2
5 段の中和滴定を行い、フッ素とホウ素の含有量を調べた。得られた値からフッ素とホウ素の原子モル比を算出し、同時に残留する三フッ化ホウ素量を決定したところ、フッ素とホウ素の原子モル比が3:1である三フッ化ホウ素 (BF_3) の形態が確認され、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体触媒が2.05 g再調製されたことが分かった。結局、重合時に仕込んだ三フッ化ホウ素ジエチルエーテル
10 錯体触媒が、吸脱着処理を経た後も、再利用可能な錯体の形態において98%以上の高率で回収し得ることを確認した。

更に、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体触媒について、 ^{13}C -NMRによる分析を実施した。第1図は、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体の反応に使用する前、および使用後回収した後における ^{13}C -NMRスペクトルの測定
15 結果を示すグラフである。横軸の数字は、内標準物質であるテトラメチルシラン (TMS) のピークに対する化学シフトを ppm で表した値である。1.0 : 1.0のモル比で配位した三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体では、 ^{13}C -NMR測定において、12.9 ppm と69.9 ppm に2本のジエチルエーテルの炭素に由来するピークが検出される。モル比が変化するとともに2本のピークはシフトするが、再調製された三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体について ^{13}C -NMR測定を行うと、未使用の錯体触媒の検出ピークと同じ位置にピークが認められ、反応前と同一のモル比を保持していることがわかった。

(錯体触媒の再利用性)

重合容器内に再び希釈溶剤のイソオクタン100 gを仕込み、フラスコ内を攪拌して-25℃に保ちながら、イソブテン100 gを新たに容器内に供給し、次いで、1回目の反応で回収、再調製した三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を容器内に投入し、重合反応を行った。

反応終了後、1回目と同様にフッ化カルシウム4.59 g (三フッ化ホウ素の4倍モル相当量) を添加して、攪拌を30分間行った。その吸着後に同様の処理

を施し、転化率および収率を求めた。反応混合物の蒸留処理および吸着剤の加熱脱着処理等は1回目と同様の条件で行った。

上記の三フッ化ホウ素の回収操作を3回繰り返して、連続4回の重合反応を行い、第1回目と第4回目の反応におけるイソブテンの転化率、ポリイソブテンの収率、および回収された錯体触媒の仕込み量に対する割合（回収率）を表5に示す。

表 5

| 反応回数 | イソブテンの転化率 (モル%) | ポリイソブテンの収率 (重量%) | 錯体触媒の回収率 (%) |
|------|--------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 98.0 | 94.7 | 98.5 |
| 4 | 97.7 | 93.8 | 98.2 |

<実施例34>

10 実施例33と同様に重合反応を行い、反応終了後に添加する吸着剤をフッ化カルシウムからフッ化ストロンチウムに変更した。

すなわち、反応終了後にフッ化ストロンチウム7.39g（三フッ化ホウ素の4倍モル相当量）を添加して、実施例33と同様に吸着を行った。吸着後に実施例33と同様の処理を施し、イソブテンの転化率および生成したポリブチレンの収率を求めた。

その後の反応混合物の蒸留処理は実施例33と同様の条件で行い、吸着剤から三フッ化ホウ素を加熱脱着する際の処理温度は270℃から320℃に変更して行った。

20 上記の三フッ化ホウ素の回収操作を3回繰り返して、連続4回の重合反応を行い、第1回目と第4回目の反応におけるイソブテンの転化率、ポリイソブテンの収率および錯体触媒の回収率を表6に示す。

表 6

| 反応回数 | イソブテンの転化率 (モル%) | ポリイソブテンの収率 (重量%) | 錯体触媒の回収率 (%) |
|------|--------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 97.5 | 94.1 | 65.3 |
| 4 | 97.8 | 94.8 | 63.9 |

<実施例 35>

実施例 33 と同様に重合反応を行い、反応終了後に添加するフッ化ストロンチウムの添加量を変更した。

すなわち、反応終了後にフッ化ストロンチウム 14.80 g (三フッ化ホウ素の 8 倍モル相当量) を添加して、実施例 33 と同様に吸着を行った。

その後の反応混合物の蒸留処理および吸着剤からの三フッ化ホウ素の加熱脱着は実施例 34 と同様に行った。

10 上記の三フッ化ホウ素の回収操作を 3 回繰り返して、連続 4 回の重合反応を行い、第 1 回目と第 4 回目の反応におけるイソブテンの転化率、ポリイソブテンの収率および錯体触媒の回収率を表 7 に示す。

表 7

| 反応回数 | イソブテンの転化率 (モル%) | ポリイソブテンの収率 (重量%) | 錯体触媒の回収率 (%) |
|------|--------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 97.9 | 94.1 | 98.3 |
| 4 | 98.0 | 94.0 | 97.1 |

15 <実施例 36>

錯体触媒として三フッ化ホウ素エタノール錯体 (1 : 1 モル付加物) 1.69 g を加え、実施例 33 と同様に重合反応を行った。

20 反応終了後に、実施例 33 と同様にフッ化カルシウム 4.59 g (三フッ化ホウ素の 4 倍モル相当量) を添加して、攪拌を 30 分間行い、吸着を行った。吸着後の反応混合物の蒸留処理および吸着剤からの三フッ化ホウ素の加熱脱着を実施例 33 と同様に行い、回収されるエタノールと三フッ化ホウ素の間で、再度、三

フッ化ホウ素エタノール錯体を調製した。

上記の三フッ化ホウ素の回収操作を3回繰り返して、連続4回の重合反応を行い、第1回目と第4回目の反応におけるイソブテンの転化率、ポリイソブテンの収率および錯体触媒の回収率を表8に示す。

5

表 8

| 反応回数 | イソブテンの転化率 (モル%) | ポリイソブテンの収率 (重量%) | 錯体触媒の回収率 (%) |
|------|--------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 98.2 | 95.1 | 98.5 |
| 4 | 98.1 | 95.0 | 97.4 |

<実施例37>

イソブタンを溶媒として、実施例33と同様にイソブテンの重合を行った。すなわち、イソブタンで希釈したイソブテン200.0gをフラスコ内に供給し、
10 -25℃に保持した状態で、その中へ三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(1:1モル付加物)1.64gを投入し、30分間激しく攪拌しながら重合反応を行った。

反応終了後に、実施例33と同様にフッ化カルシウム4.59g(三フッ化ホウ素の5倍モル相当量)を添加して、攪拌を30分間行い、吸着を行った。吸着
15 後に実施例1と同様に三フッ化ホウ素の回収操作を3回繰り返して、連続4回の重合反応を行い、第1回目と第4回目の反応におけるイソブテンの転化率、ポリイソブテンの収率および錯体触媒の回収率を表9に示す。

表 9

| 反応回数 | イソブテンの転化率 (モル%) | ポリイソブテンの収率 (重量%) | 錯体触媒の回収率 (%) |
|------|--------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 98.2 | 95.1 | 97.9 |
| 4 | 98.1 | 95.2 | 98.1 |

20 <比較例12～16>

比較例12～16は、それぞれ実施例33～37における1回目の重合反応と

同一の条件で重合を行ったが、反応混合物にフッ化金属類の添加を行わなかった。その結果、反応後に温度を保持した状態で静置すると、いずれの場合も三フッ化ホウ素系錯体触媒はポリイソブテンを含む反応液中に分散した状態に保持され、そのままでは錯体触媒の沈降分離が生じなかった。

5 <比較例 17>

実施例 33 において、フッ化カルシウムの代わりに、比較例 1 で得られたアクリロニトリル重合物を担持した活性炭の同重量を充填したほかは、同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。

10 三フッ化ホウ素の吸着効率を求めたところ、2.6 g/100g-活性炭であり、吸着効率の低いことが確認された。

<比較例 18>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

15 実施例 33 において、フッ化カルシウムの代わりに、粉末状フッ化カリウム 3.43 g (投入した三フッ化ホウ素の 4 倍モル相当量) を添加したほかは、同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。その結果、4.7 g/100g-フッ化カリウムの効率で吸着が行われ、吸着効率の低いことが確認された。

(加熱脱着)

20 実施例 33 と同様に、三フッ化ホウ素が一部吸着保持されたフッ化カリウム吸着剤について加熱脱着を行った。加熱温度を当初 270℃ に維持したが、出口から三フッ化ホウ素による白煙がほとんど認められなかった。

そこで、加熱温度を徐々に上昇させたところ、約 700℃ 付近の高温に達したときから出口に白煙が検出された。

<比較例 19>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

25 実施例 33 において、フッ化カルシウムの代わりに、同重量のシリカゲル 4.59 g を添加したほかは、実施例 33 と同様に三フッ化ホウ素の吸着を行った。その結果、8.5 g/100g-シリカゲルの効率で吸着したが、反応混合物中に遊離する三フッ化ホウ素錯体が検出され、吸着効率の低いことが確認された。更に、吸着時に、反応混合物の気相部において HF ガスが遊離していることが確

認された。

また、三フッ化ホウ素が吸着保持されたと思われるシリカゲル吸着剤について、光電子分光 (E S C A) 分析を実施したところ、吸着剤中にはフッ素とホウ素が原子モル比 2 : 1 で存在しており、三フッ化ホウ素 (BF_3) の形態が保持されて

5 いないことが確認された。

すなわち、吸着時にシリカゲル中のシラノール基 ($-\text{SiOH}$) が三フッ化ホウ素と反応して、 $-\text{SiOBF}_2$ 基と遊離の HF ガスに分解したためと考えられ、再利用可能な三フッ化ホウ素は回収できないことが判明した。

以上の結果は、比較例 6 で得られた結果と一致する。

10 <実施例 38>

(オレフィンオリゴマーの重合反応)

窒素気流下で、前記容器内に特級試薬 1-デセン 150 g および三フッ化ホウ素・n-ブタノール錯体 (1 : 1 モル付加物) 2.51 g (錯体中の三フッ化ホウ素量 : 1.20 g) を仕込み、容器内を攪拌して +25℃ に保ち、その中へ三

15 フッ化ホウ素ガス 0.30 g を吹き込みながら重合反応を開始した。重合は 25℃ に保つように冷却しながら、4 時間継続した。結局反応に要した錯体中の三フッ化ホウ素量は 1.50 g となった。

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

4 時間の重合が終了した後、三フッ化ホウ素・n-ブタノール錯体が分散され

20 た反応混合物に、温度 25℃ の恒温で攪拌を維持した状態で、フッ化カルシウム 8.63 g (三フッ化ホウ素の 5 倍モル相当量) を添加して、30 分間攪拌を行った。

攪拌を停止して分散液を静置分離すると、吸着剤と反応混合物とが比重差によって 2 相に分離し、反応混合物相を別容器に分取して、前記式 [12] について

25 説明した分析法により、反応混合物内に残留する三フッ化ホウ素濃度を測定した。残留する三フッ化ホウ素濃度は零であり、三フッ化ホウ素が完全に吸着除去されていることが確認された。更に、反応混合物について、ガスクロマトグラフィー分析を実施したところ、三フッ化ホウ素・n-ブタノール錯体の投入量に相当する n-ブタノールが全量検出された。吸着前後のオリゴマー反応液中の組成をガ

スクロマトグラフィーにより求めた。

また、反応混合物について、蒸留により未反応オレフィンおよび炭素数 20 以下の低分子量オリゴマーを留去し、重合反応に関与した 1-デセンの転化率、生成したオレフィンオリゴマーの収率および生成物組成を求めた。

- 5 次に、吸着剤をろ別し、減圧下で乾燥して重量変化を確認した。フッ化カルシウムへの吸着前の重量との差を求めた結果、添加したフッ化カルシウム中に吸着保持された三フッ化ホウ素の量は 17.3 g/100g-フッ化カルシウムであることが判明した。

- 10 また、乾燥した三フッ化ホウ素が吸着保持されたフッ化カルシウム吸着剤について、X線回折分析を実施したところ、フッ化カルシウム (CaF_2) および四フッ化ホウ素カルシウム塩 ($\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$) の二種類の結晶構造が確認された。

(加熱脱着)

- 15 三フッ化ホウ素が吸着保持されたフッ化カルシウム吸着剤を別に用意したステンレス鋼製管型容器に充填し、1 ml/分 (標準状態) の流量で窒素を供給し、供給窒素の加熱を開始して温度を 270℃に維持した。出口から流出する窒素は、三フッ化ホウ素の吸着後に蒸留によって回収された n-ブタノール溶液中に導入した。

- 20 この状態で、出口からの窒素を観察し、三フッ化ホウ素による白煙が認められなくなるまで、加熱した窒素の導入を続けた。その後、冷却して残存粉体の重量を秤量したところ、三フッ化ホウ素の残存量は零であり、吸着した三フッ化ホウ素の 100% が脱着したことが確認された。更に、残存粉体について吸着時と同様に X線回折分析を実施したところ、フッ化カルシウム (CaF_2) の結晶構造のみが観察され、元の形態に回復していることが確認された。

- 25 また、加熱による脱着ガスを吸収した n-ブタノール溶液について、前記 2 段の中和滴定を行い、フッ素とホウ素の含有量を調べた。得られた値からフッ素とホウ素の原子モル比を算出し、同時に残留する三フッ化ホウ素量を決定したところ、フッ素とホウ素の原子モル比が 3 : 1 である三フッ化ホウ素 (BF_3) の形態が確認され、n-ブタノール溶液中に三フッ化ホウ素が 1.49 g 含有されていることが判明した。結局、三フッ化ホウ素・n-ブタノール錯体触媒が 3.12

g再調製されたことになり、吸着時に仕込んだ三フッ化ホウ素・n-ブタノール錯体触媒が、三フッ化ホウ素の吸脱着処理を経た後も、再利用可能な錯体の形態において98%以上の高率で回収し得ることを確認した。

更に、三フッ化ホウ素・n-ブタノール錯体触媒について、 ^{13}C -NMRによる分析を行った。すなわち、三フッ化ホウ・n-ブタノール錯体触媒の反応に使用する前、および使用後回収した後における ^{13}C -NMRスペクトルの測定結果を比較した。その結果、使用後再調製した三フッ化ホウ素・n-ブタノール錯体触媒においては、未使用の錯体触媒の検出ピークと同じ位置にピークが認められ、反応前と同一のモル比を保持していることが確認された。

10 (錯体触媒の再利用性)

重合容器内に、再び特級試薬1-デセン150gと1回目の反応で回収、再調製した三フッ化ホウ素・n-ブタノール錯体2.51g（錯体中の三フッ化ホウ素量：1.20g）を仕込み、容器内を攪拌して+25℃に保ち、その中へ三フッ化ホウ素ガス0.30gを吹き込みながら重合反応を開始した。重合は25℃
15 に保つように冷却しながら、4時間継続した。

反応終了後、1回目と同様にフッ化カルシウム8.63g（三フッ化ホウ素の5倍モル相当量）を添加して、攪拌を30分間行った。その吸着後に1回目と同様の処理を施し、転化率、生成したオレフィンオリゴマーの収率および生成物組成を求めた。反応混合物の蒸留処理および吸着剤の加熱脱着処理等は1回目と同様の条件で行った。
20

上記の三フッ化ホウ素の回収操作を3回繰り返して、連続4回の重合反応を行い、第1回目と第4回目の反応における1-デセンの転化率、オレフィンオリゴマーの収率、および回収された錯体触媒の仕込み量に対する割合（回収率）を表10に示す。また、第1回目の反応後における吸着前後のオリゴマー生成物の組成割合を11に示す。
25

表 10

| 反応回数 | 1-デセンの転化率 (モル%) | オリゴマーの収率 (重量%) | 錯体触媒の回収率 (%) |
|------|--------------------|-------------------|-----------------|
| 1 | 98.9 | 93.7 | 98.5 |
| 4 | 98.7 | 93.8 | 98.2 |

表 11

オリゴマー生成物の組成割合 (%)

| | C ₂₀ | C ₃₀ | C ₄₀ 以上 |
|-----|-----------------|-----------------|--------------------|
| 吸着前 | 5.0 | 58.1 | 36.9 |
| 吸着後 | 5.0 | 58.1 | 36.9 |

<実施例 39>

実施例 38 と同様の条件で重合反応を行い、反応終了後に添加する吸着剤をフッ化カルシウムからフッ化ストロンチウムに変更した。

- 10 すなわち、反応終了後にフッ化ストロンチウム 13.89 g (三フッ化ホウ素の 5 倍モル相当量) を添加して、実施例 38 と同様に吸着を行った。吸着後に実施例 38 と同様の処理を施し、1-デセンの転化率および生成したオレフィンオリゴマーの収率を求めた。

- 15 その後の反応混合物の蒸留処理は実施例 38 と同様の条件で行い、吸着剤から三フッ化ホウ素を加熱脱着する際の処理温度は 270℃ から 320℃ に変更して行った。

上記の三フッ化ホウ素の回収操作を 3 回繰り返して、連続 4 回の重合反応を行い、第 1 回目と第 4 回目の反応における 1-デセンの転化率、オリゴマーの収率および錯体触媒の回収率を表 12 に示す。

表 12

| 反応回数 | 1-デセンの転化率 (モル%) | オリゴマーの収率 (重量%) | 錯体触媒の回収率 (%) |
|------|--------------------|-------------------|-----------------|
| 1 | 98.5 | 94.1 | 65.3 |
| 4 | 98.8 | 94.8 | 63.9 |

<実施例40>

実施例38と同様に重合反応を行い、反応終了後に添加するフッ化ストロンチウムの添加量を変更した。

すなわち、反応終了後にフッ化ストロンチウム27.79g（三フッ化ホウ素の10倍モル相当量）を添加して、実施例38と同様に吸着を行った。

その後の反応混合物の蒸留処理および吸着剤からの三フッ化ホウ素の加熱脱着は実施例39と同様に行った。

10 上記の三フッ化ホウ素の回収操作を3回繰り返して、連続4回の重合反応を行い、第1回目と第4回目の反応における1-デセンの転化率、オリゴマーの収率および錯体触媒の回収率を表13に示す。

表 13

| 反応回数 | 1-デセンの転化率 (モル%) | オリゴマーの収率 (重量%) | 錯体触媒の回収率 (%) |
|------|--------------------|-------------------|-----------------|
| 1 | 98.9 | 94.1 | 98.3 |
| 4 | 98.0 | 94.0 | 98.1 |

15 <実施例41>

錯体触媒として三フッ化ホウ素・n-ブタノール錯体の代わりに、三フッ化ホウ素・メタノール錯体（1：1モル付加物）1.77g（錯体中の三フッ化ホウ素量は1.20g）に変更した以外は実施例38と同様に重合反応を行った。

20 反応終了後に、実施例1と同様にフッ化カルシウム5.53g（三フッ化ホウ素の4倍モル相当量）を添加して、攪拌を30分間行い、吸着を行った。吸着後の反応混合物の蒸留処理および吸着剤からの三フッ化ホウ素の加熱脱着を実施例

38と同様に行い、回収されるメタノールと三フッ化ホウ素の間で、再度、三フッ化ホウ素メタノール錯体を調製した。

上記の三フッ化ホウ素の回収操作を3回繰り返して、連続4回の重合反応を行い、第1回目と第4回目の反応における1-デセンの転化率、オリゴマーの収率

5 および錯体触媒の回収率を表14に示す。

表 14

| 反応回数 | 1-デセンの転化率 (モル%) | オリゴマーの収率 (重量%) | 錯体触媒の回収率 (%) |
|------|--------------------|-------------------|-----------------|
| 1 | 99.2 | 95.1 | 98.5 |
| 4 | 99.1 | 95.0 | 98.4 |

<比較例20～23>

比較例20～23は、それぞれ実施例38～41における1回目の重合反応と
10 同一の条件で重合を行ったが、反応混合物にフッ化金属類の添加を行わなかった。その結果、反応後に温度を保持した状態で静置すると、いずれの場合も三フッ化ホウ素系錯体触媒はオレフィンオリゴマーを含む反応液中に分散された状態に保持され、そのままでは錯体触媒あるいは三フッ化ホウ素の分離が生じなかった。

<比較例24>

15 実施例38において、フッ化カルシウムの代わりに、比較例1で得られたアクリロニトリル重合物を担持した活性の同重量を充填したほかは、同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。

三フッ化ホウ素の吸着効率を求めたところ、2.6 g/100g-活性炭であり、吸着効率の低いことが確認された。

20 <比較例25>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

実施例38において、フッ化カルシウムの代わりに、同モル量の粉末状フッ化カリウム6.43 g (投入した三フッ化ホウ素の5倍モル相当量)を添加したほかは、同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。その結果、3.8 g/100g-フッ
25 化カリウムの効率で吸着され、吸着効率の低いことが確認された。

(加熱脱着)

実施例 38 と同様に、三フッ化ホウ素が一部吸着保持されたフッ化カリウム吸着剤について加熱脱着を行った。加熱温度を当初 270℃ に維持したが、出口から三フッ化ホウ素による白煙がほとんど認められなかった。

- 5 そこで、加熱温度を徐々に上昇させたところ、約 700℃ 付近の高温に達したときから出口に煙が検出された。

<比較例 26>

(三フッ化ホウ素の吸着除去)

- 10 実施例 38 において、フッ化カルシウムの代わりに、同重量のシリカゲル 8.63 g を添加したほかは、実施 38 と同様にして三フッ化ホウ素の吸着を行った。その結果、6.8 g/100g-シリカゲルの効率で吸着したが、反応混合物中に遊離する三フッ化ホウ素錯体が検出され、吸着効率の低いことが確認された。更に、吸着時に、反応混合物の気相部において HF ガスが遊離していることが確認された。

- 15 また、三フッ化ホウ素が吸着保持されたと思われるシリカゲル吸着剤について、光電子分光 (ESCA) 分析を実施したところ、吸着剤中にはフッ素とホウ素が原子モル比 2 : 1 で存在しており、三フッ化ホウ素 (BF_3) の形態が保持されていないことが確認された。

- 20 すなわち、吸着時にシリカゲル中のシラノール基 ($-\text{SiOH}$) が三フッ化ホウ素と反応して、 $-\text{SiOBF}_2$ 基と遊離の HF ガスに分解したためと考えられ、再利用可能な三フッ化ホウ素は回収できないことが判明した。

産業上の利用可能性

- 25 本発明によれば、フッ化金属を吸着剤として使用することにより、流体中に含有される三フッ化ホウ素を、選択的に高い効率で吸着分離することができると共に、高純度の三フッ化ホウ素を高効率で脱着回収し、必要に応じて再使用することが可能である。

また、上記の方法をポリオレフィンの製造に応用すれば、 C_4 オレフィンおよび C_5 以上のオレフィンをそれぞれ重合して得られるポリブチレンおよびオレフ

インオリゴマーなどの重合生成物から、重合触媒として使用した三フッ化ホウ素と錯化剤からなる三フッ化ホウ素系錯体触媒を高効率で回収し、活性を損なわずに多数回繰り返して利用することができるため、製造における触媒コストの低減に寄与することができる。

- 5 更に、従来の重合プロセスでは、使用触媒を分離除去する際に、アンモニア、苛性ソーダ等の塩基性物質の水溶液で中和して水洗除去する方法が採用されており、この洗浄工程から、使用したアルカリや三フッ化ホウ素の中和物であるフッ化物を含む廃水が多量に排出されていたが、本発明の方法によれば、触媒を高率で回収することによって、産業廃棄物の処理等に付随する環境汚染の問題を大幅
- 10 に軽減することができる。

請 求 の 範 囲

1. 三フッ化ホウ素または三フッ化ホウ素錯体を含有する流体を、下記式
〔1〕に示すフッ化金属に接触させて、該錯体中の三フッ化ホウ素を選択的に吸
5 着させることを特徴とする三フッ化ホウ素の除去方法。



(M は、リチウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムの金属原子を
示す。n = 1 または 2)

2. 前記接触の温度が 100℃以下である請求項 1 に記載の三フッ化ホウ素の
10 除去方法。

3. 前記三フッ化ホウ素錯体が、三フッ化ホウ素と有機または無機極性化合物
とで形成された錯体である請求項 1 に記載の三フッ化ホウ素の除去方法。

4. 前記有機または無機極性化合物が、含酸素化合物、含窒素化合物、含硫黄
化合物、含リン化合物または無機酸から選ばれたものである請求項 3 に記載の三
15 フッ化ホウ素の除去方法。

5. 前記含酸素化合物が、水、アルコール類、エーテル類、フェノール類、ケ
トン類、アルデヒド類、エステル類、有機酸類および酸無水物から選ばれたもの
である請求項 4 に記載の三フッ化ホウ素の除去方法。

6. 次の工程からなる三フッ化ホウ素の回収方法、
20 (工程 1) 三フッ化ホウ素または三フッ化ホウ素錯体を含有する流体を、下記式
〔1〕に示すフッ化金属に接触させて、該錯体中の三フッ化ホウ素 (BF_3) を選
択的に吸着させ、下記式〔2〕に示すテトラフルオロホウ酸金属塩を生成させる
工程、



- 25 $\text{M}(\text{BF}_4)_n \quad \cdots \cdots \cdots \quad [2]$

(M は、リチウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムの金属原子を
示す。n = 1 または 2)

(工程 2) 工程 1 で生成したテトラフルオロホウ酸金属塩を 100～600℃の
温度範囲で加熱することによって、三フッ化ホウ素とフッ化金属とを得る工程。

7. 前記工程 2 におけるテトラフルオロホウ酸金属塩の加熱温度が 500℃以下である請求項 6 に記載の三フッ化ホウ素の回収方法。

8. 炭素数 4 以上のオレフィンを供給原料とする、下記 (I) から (III) の工程を含むポリオレフィンの製造方法、

5 (I) 三フッ化ホウ素と錯化剤からなる三フッ化ホウ素系錯体触媒の存在下にオレフィンを液相重合する工程、

(II) オレフィンの重合後、三フッ化ホウ素系錯体触媒の少なくとも一部が分散および／または溶解してなる反応混合物を、下記式〔1〕に示すフッ化金属に接触させて、該錯体触媒中の三フッ化ホウ素 (BF_3) を選択的に吸着させ、下記式

10 〔2〕に示すテトラフルオロホウ酸金属塩を生成させる工程、



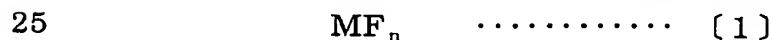
(M は、リチウム、カルシウム、ストロンチウムあるいはバリウムの金属原子を示す。n = 1 あるいは 2)

15 (III) 三フッ化ホウ素を吸着除去した錯化剤を含有する反応混合物を回収する工程。

9. 炭素数 4 以上のオレフィンを供給原料とする、下記 (I) から (V) の工程を含むポリオレフィンの製造方法、

20 (I) 三フッ化ホウ素と錯化剤からなる三フッ化ホウ素系錯体触媒の存在下にオレフィンを液相重合する工程、

(II) オレフィンの重合後、三フッ化ホウ素系錯体触媒の少なくとも一部が分散および／または溶解してなる反応混合物を、下記式〔1〕に示すフッ化金属に接触させて、該錯体触媒中の三フッ化ホウ素 (BF_3) を選択的に吸着させ、下記式〔2〕に示すテトラフルオロホウ酸金属塩を生成させる工程、



(M は、リチウム、カルシウム、ストロンチウムあるいはバリウムの金属原子を示す。n = 1 あるいは 2)

(III) 三フッ化ホウ素を吸着除去した錯化剤を含有する反応混合物を回収する

工程、

(IV) 工程 (II) で生成したテトラフルオロホウ酸金属塩を 160～600℃の温度範囲で加熱することによって、三フッ化ホウ素とフッ化金属とを得る工程、

- 5 (V) 回収した三フッ化ホウ素の少なくとも一部を触媒として、オレフィンを液相重合する工程。

10 10. 炭素数 4 以上のオレフィンを供給原料とする、下記 (I) から (VI) の工程を含むポリオレフィンの製造方法、

(I) 三フッ化ホウ素と錯化剤からなる三フッ化ホウ素系錯体触媒の存在下にオレフィンを液相重合する工程、

- 10 (II) オレフィンの重合後、三フッ化ホウ素系錯体触媒の少なくとも一部が分散および／または溶解してなる反応混合物に、下記式〔1〕に示すフッ化金属を接触させて、該錯体触媒中の三フッ化ホウ素 (BF_3) を選択的に吸着させ、下記式〔2〕に示すテトラフルオロホウ酸金属塩を生成させる工程、



- 15 $\text{M}(\text{BF}_4)_n \quad \cdots \cdots \cdots \quad [2]$

(M は、リチウム、カルシウム、ストロンチウムあるいはバリウムの金属原子を示す。n = 1 あるいは 2)

(III) 三フッ化ホウ素を吸着除去した錯化剤を含有する反応混合物を回収する工程、

- 20 (IV) 工程 (II) で生成したテトラフルオロホウ酸金属塩を 160～600℃の温度範囲で加熱することによって、三フッ化ホウ素とフッ化金属とを得る工程、

(V) 工程 (II) において錯体触媒中の三フッ化ホウ素を吸着させる際に反応混合物中に遊離した錯化剤を回収する工程、

- 25 (VI) 前記工程 (IV) から回収される三フッ化ホウ素と前記工程 (V) から回収される錯化剤のそれぞれ少なくとも一部を用いて、新たに三フッ化ホウ素系錯体触媒を形成させ、重合触媒としてオレフィンを液相重合する工程。

11. 前記重合の供給原料が C_4 オレフィンであり、ポリオレフィンがポリブチレンである請求項 8 から 10 のいずれかに記載のポリオレフィンの製造方法。

12. 前記重合の供給原料が炭素数 5 以上のオレフィン (以下「 C_5 以上のオ

レフィン」という)であり、ポリオレフィンがオレフィンオリゴマーである請求項8から10のいずれかに記載のポリオレフィンの製造方法。

13. 前記液相重合における供給原料中のオレフィン濃度が、少なくとも重量%である請求項8から12のいずれかに記載のポリオレフィンの製造方法。

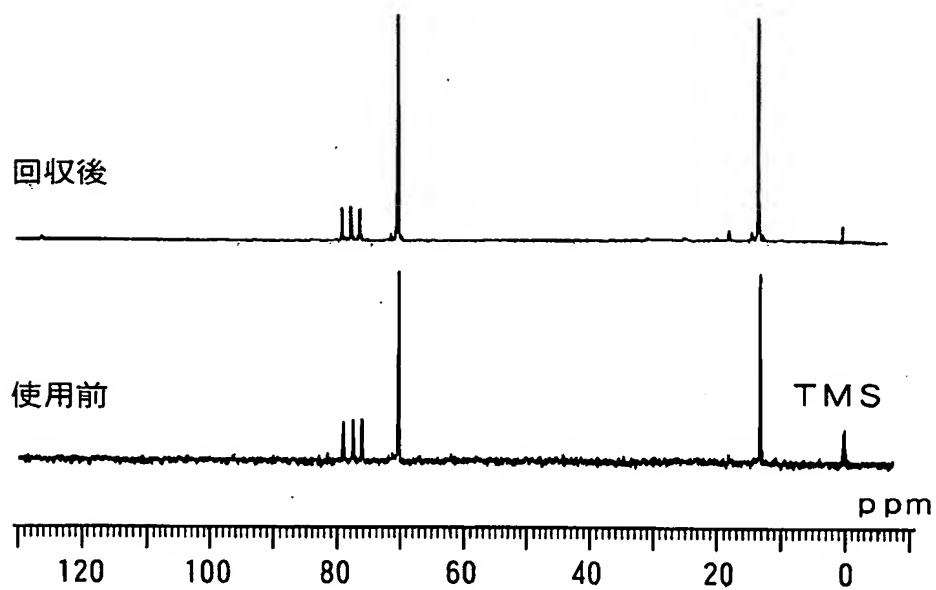
5 14. 前記フッ化金属に接触させる反応混合物の温度を、 -100°C から $+160^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは -30°C から $+50^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることを特徴とする請求項8から12のいずれかに記載のポリオレフィンの製造方法。

15. 前記三フッ化ホウ素系錯体触媒において、三フッ化ホウ素と錯化剤のモル比が $0.01:1$ から $2:1$ の範囲にあることを特徴とする請求項8から12
10 のいずれかに記載のポリオレフィンの製造方法。

16. 前記ポリオレフィンの分子量が $100\sim 10$ 万の範囲にあることを特徴とする請求項8から12のいずれかに記載のポリオレフィンの製造方法。

1/1

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F6/08, C08F4/14, B01D15/00, B01D15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F6/08, C08F4/14, B01D15/00, B01D15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | US, 4981578, A (Ethyl Corporation), 01 January, 1991 (01.01.91), Claims & EP, 431631, A & JP, 3-212405 | 1-5 |
| A | US, 5811616, A (Amoco Corporation), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims (Family: none) | 1 |
| A | EP, 349276, A2 (Ethyl Corporation), 03 January, 1990 (03.01.90), Claims (Family: none) | 1 |
| A | JP, 3-31312, A (Toho Kagaku Kogyo K.K.), 12 February, 1991 (12.02.91), Claims (Family: none) | 1-5 |
| A | JP, 49-99587, A (Maruzen Petrochemical Company, Ltd), 20 September, 1974 (20.09.74), Claims (Family: none) | 1 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
21 January, 2000 (21.01.00)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2000 (01.02.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F6/08、C08F4/14、B01D15/00、B01D15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F6/08、C08F4/14、B01D15/00、B01D15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | US, 4981578, A (Ethyl Corporation), 1. 1月. 1991 (01. 01. 91), 特許請求の範囲 & EP, 431631, A & JP, 3-212405 | 1-5 |
| A | US, 5811616, A (Amoco Corporation), 22. 9月. 1998 (22. 09. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1 |
| A | EP, 349276, A2 (Ethyl Corporation), 3. 1月. 1990 (03. 01. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 01. 00

国際調査報告の発送日

01. 02. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

印:

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6827

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | J P, 3-31312, A (東邦化学工業株式会社), 12. 2 月, 1991 (12. 02. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | J P, 49-99587, A (丸善石油株式会社), 20. 9月. 1974 (20. 09. 74), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1 |